ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHOEFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, WOLF-Kiel und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

162. BAND, 1./2. HEFT

MIT 10 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1932

Printed in Germany

Z. physikal. Chem. (A)

Inhalt

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

M. Keinert, Das System Silber—Kupfer—Cadmium. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 15. 9. 32.)

Ernst Jänecke, Über das Schmelzen unter Druck (II). (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 17. 9. 32.)

Ewald Plake, Verdünnungswärmen von Lösungen starker Elektrolyte und die Assoziationshypothese von NERNST. (Eingegangen am 20. 9. 32.)

E. Wilke und *W. Schränkler*, Beiträge zur Theorie der konzentrierten Lösungen. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 27. 9. 32.)

Friedrich L. Hahn und *R. Klockmann*, Ein Beitrag zur Kenntnis der Ampholyte. (10. Mitteilung zur Auswertbarkeit potentiometrischer Titrierungen.) (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 32.)

E. Landt und *W. Knop*, Über Adsorptionsverdrängung und Molekülorientierung an aktiver aschefreier Kohle. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 27. 9. 32.)

F. G. Donnan und *E. A. Guggenheim*, Die genaue Thermodynamik der Membrangleichgewichte. (Eingegangen am 16. 9. 32.)

Erich Müller und *J. Janitzki*, Zum elektromotorischen Verhalten des Nickels und des Kobalts. (Mit 14 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 1. 10. 32.)

Michael Magat, Über die Rolle der Lösungsmittel bei monomolekularen Reaktionen. (Eingegangen am 20. 9. 32.)

Beiträge zur unvollständigen Dissoziation von typisch binären Salzen und zur Anwendung des Verdünnungsgesetzes auf dieselben in nicht wässerigen Lösungsmitteln. II.

Von

P. Walden.

(Eingegangen am 19. 7. 32.)

Unter Verwendung von „starken" binären Salzen, z. B. Jodiden, Perchloraten und Pikraten der Alkalien und der alkylierten Ammoniumbasen, werden aus Leitfähigkeitswerten die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ gebildet und bis zu hohen Verdünnungen v hinauf an der Hand des Massenwirkungsgesetzes zur Bestimmung der Dissoziationskonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ benutzt. Je nach der chemischen Natur des gewählten Lösungsmittels und des Salzes ergibt sich für typische starke Salze ein Verhalten, das als charakteristisch für schwache Elektrolyte und unvollständige Dissoziation (in Wasser) gilt. Andererseits werden typische Nichtelektrolyte in geeigneten Lösungsmitteln ebenfalls in mittelstarke bzw. schwache Elektrolyte umgewandelt.

In Fortsetzung der früheren Untersuchungen[1]) sind in der nachstehenden Mitteilung die Prüfungsergebnisse in einigen bisher nicht oder unvollkommen untersuchten Lösungsmitteln aufgeführt worden. Inzwischen sind auch in der Literatur weitere beachtenswerte Beobachtungen über eine unvollständige Dissoziation bzw. Ionenassoziation, namentlich in wässerigen Lösungen starker Salze (Elektrolyte), bekannt gemacht worden, die wir kurz anführen wollen, da jeder Beitrag zu der wichtigen Frage des Dissoziationsvorgangs in Lösungen überhaupt für Klärung des Problems von Bedeutung ist. So gelangt J. Zirkler[2]) für 0·1 norm. wässerige Lösungen der Alkalisalze durch Verwendung der kryoskopischen, konduktometrischen und thermochemischen Daten zur Bestätigung der Assoziation starker Elektrolyte. P. van Rysselberghe[3]) schliesst aus Überführungsmessungen von Chlorkalium usw. in konzentrierten wässerigen Lösungen auf die Anwesenheit von Komplexen, die „neutralen Molekeln ähnlich sind". E. Lange und Streeck[4]) weisen auf die bei starken Salzen noch in

[1]) P. Walden, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 45. 1930. [2]) J. Zirkler, Z. Elektrochem. **37**, 252. 1931. [3]) P. van Rysselberghe, Z. Elektrochem. **37**, 694. 1931. [4]) E. Lange und Streeck, Z. Elektrochem. **37**, 698, 710. 1931.

$^1/_{100}$ norm. wässerigen Lösungen vorhandenen individuellen Unterschiede in den Verdünnungswärmen und auf die Abweichungen (in noch verdünnteren Lösungen) von der DEBYE-HÜCKELschen Theorie hin. Ebenso schliesst A. WASSERMANN[1]) aus den integralen Verdünnungswärmen von Alkalicitraten in Wasser auf unvollständige Dissoziation. L. DEDE[2]) hat die Leitfähigkeits- und Viscositätsanomalien wässeriger Lösungen von Bromkalium und -wasserstoff benutzt, um die unvollständige Dissoziation von Bromkalium abzuleiten. Andererseits haben RIGHELLATO und DAVIES[3]), ferner BANKS, RIGHELLATO und DAVIES[4]) aus den Leitfähigkeitskurven in Wasser geschlossen, dass uni-bivalente[3]), sowie auch uni-univalente[4]) Salze sogar in verdünnten Lösungen nicht vollständig dissoziiert sind. Ebenso führen die Leitfähigkeitsmessungen von IVES und RILEY[5]) an wässerigen Lösungen der Malonate von Kupfer, Zink, Nickel zu der Annahme von unvollständiger Dissoziation oder von Komplexbildungen. Dass die starke Salpetersäure auf Grund der RAMAN-Spektren eine mit der Verdünnung sich verschiebende Dissoziation ergibt, zeigten DADIEU[6]) und RAO[7]). Wasser-Methylalkoholgemische als Lösungsmittel für die Chloride der Alkalimetalle ergaben G. ÅKERLÖF[8]) Abweichungen von dem (nach DEBYE-HÜCKEL zu erwartenden) Wert der Grenzfunktion für die Aktivitätskoeffizienten in verdünnten Lösungen. JACOBS und KING[9]) haben zur Erklärung der Dampfdruck- und Ausschüttelungsergebnisse von HCl und $AgClO_4$ in Wasser–Benzol eine unvollständige Dissoziation angenommen.

Auf Grund der elektrometrischen Messungen an Jodnatrium in Äthylalkohol (bei 0·1 bis 0·01 mol. Lösung) gelangten J. R. PARTINGTON und SIMPSON[10]) zu dem Schluss, dass das Salz keine vollständige Dissoziation besitzt. Andererseits ergaben Leitfähigkeitsmessungen von COPLEY, MURRAY-ROST und H. HARTLEY[11]) an Alkalimetallsalzen in Äthylalkohol für die Gleichung $\lambda_v = \lambda_\infty - x\sqrt{c}$

---

[1]) A. WASSERMANN, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 378. 1931. [2]) L. DEDE, Helv. chim. Acta **14**, 743. 1931. [3]) RIGHELLATO und DAVIES, Trans. Farad. Soc. **26**, 592. 1930. [4]) BANKS, RIGHELLATO und DAVIES, Trans. Farad. Soc. **27**, 621. 1931. [5]) IVES und RILEY, J. chem. Soc. London **1931**, 1998. [6]) DADIEU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 267. 1930. [7]) RAO, Pr. Akad. Wetensch. **33**, 632. 1930. [8]) G. ÅKERLÖF, J. Am. chem. Soc. **52**, 2353. 1930. [9]) M. B. JACOBS und C. V. KING, J. physical Chem. **34**, 1303. 1930. **35**, 1922. 1930. [10]) J. R. PARTINGTON und SIMPSON, Trans. Farad. Soc. **26**, 625. 1930. [11]) COPLEY, MURRAY-ROST und Sir H. HARTLEY, J. chem. Soc. London **1930**, 2492.

durchweg grössere Werte für x, als es die Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER verlangt, was auf eine Assoziation hinweist. Ebenso, und zwar in noch stärkerem Ausmasse, versagt diese Theorie bei den Leitfähigkeitsmessungen von FRIVOLD[1]) an Lithiumsalzen in Cyclohexanol. In flüssigem Ammoniak ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen an Chlorammonium lieferten Zahlenwerte, welche STRAIN und SMITH[2]) zu der Annahme von Doppelmolekeln $[NH_4 \cdot Cl]_2$ hinleiteten. Bei einer kritischen Übersicht über die sämtlichen Ergebnisse in nichtwässerigen Lösungen gelangte R. SCHINGNITZ[3]) zu dem Ergebnis, dass auch die stärksten Elektrolyte unvollständige Dissoziation zeigen können, und WYNNE-JONES[4]) kommt auf Grund seiner Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzollösungen zu dem Schluss, dass — „according to WALDEN" — die „starken" partiell substituierten Ammoniumsalze tatsächlich konstitutionell schwache Elektrolyte sind, und zwar die Chloride < Bromide < Jodide.

I. Lösungsmittel: Monochloressigsäure $CH_2Cl \cdot COOH$.

Versuchstemperatur $t = 65°$. Eigenleitfähigkeit $\varkappa_{65} = 2 \cdot 10^{-7}$.

Monochloressigsäure als Lösungsmittel für typische Elektrolyte ist von uns schon früher[5]) untersucht worden (1925). Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen hatten damals ergeben, dass z. B. 1. die Chloride der Alkalimetalle (KCl) und der alkylierten Ammoniumbasen bei der Verdünnung $v = 5$ bis 10 Liter ein normales Molekulargewicht bzw. eine geringe Assoziation aufweisen, d. h. $\frac{M_{\text{theor}}}{M_{\text{gef}}} = i \leq 1$, dass 2. die Bromide und Jodide, sowie Rhodanide derselben Basen bei der Auflösung eine sichtbare Zersetzung (Gasausscheidung, Verfärbung) erleiden und 3. sämtliche Pikrate dieser Basen einen i-Wert von $i \geqslant 2$ geben. Die nächstliegende Deutung für alle diese Erscheinungen ergab sich in der Annahme, dass die Monochloressigsäure als Lösungsmittel nur ein relativ geringes Ionisierungsvermögen den binären starken Salzen gegenüber besitzt, dagegen ein starkes Solvolysierungsvermögen bekundet, indem

---

[1]) FRIVOLD, J. Franklin Inst. **208**, 627. 1929. [2]) STRAIN und SMITH, J. Am. chem. Soc. **52**, 5292. 1930. [3]) R. SCHINGNITZ, Z. Elektrochem. **36**, 861. 1930. [4]) W. F. KENRICK WYNNE-JONES, J. chem. Soc. London **1931**, 795. [5]) WALDEN, Z. angew. Ch. **38**, 812. 1925.

die Pikrate sich solvolytisch aufspalten in Chloracetate und freie Pikrinsäure, z. B.

$$C_6H_2(NO_2)_3O \cdot Na + CH_2Cl \cdot COOH \text{ (im Solvensüberschuss) } \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + CH_2Cl \cdot COONa,$$

wobei aus 1 Mol des gelösten Pikrats 2 Mole (freie Pikrinsäure + Chloracetat) sich bilden.

Die mit möglichster Sorgfalt (unter Ausschluss von Feuchtigkeit) und unter Benutzung einer gut gereinigten Chloressigsäure (mit der Eigenleitfähigkeit $\varkappa_{65} \geqq 2 \cdot 10^{-7}$) ausgeführten Messungen der Leitfähigkeit λ_v ermöglichten eine Extrapolation auf den Grenzwert λ_∞. An der Hand dieser Messungsergebnisse bei $t = 65{\cdot}0°$ (des Herrn Dr. R. KRAMER) wurden nun von mir die Prüfungen auf die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes vorgenommen.

Tabelle 1. Freie Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

$v =$	47	123	279
$\lambda =$	0·049	0·073	0·088
(% Korrekt. =	28	38	50)

Augenscheinlich haben wir es hier mit einem sehr schlechten Elektrolyten zu tun. Die eigenen Viscositätsmessungen ergaben den Wert $\eta_{65} = 0{\cdot}02225$ für die freie Chloressigsäure. Da das Wasser bei 0° einen ähnlichen Wert für die Viscosität aufweist, nämlich $\eta_0 = 0{\cdot}0179$, und da für die Pikrinsäure bei $v = 50$ in Wasser die Äquivalentleitfähigkeit $\lambda_{50}^{0} = 224{\cdot}3$ beträgt, so erkennen wir unschwer die enorme Schwächung derselben Säure (0·049:224·3, also 1:4580) beim Übergang von Wasser zu Chloressigsäure als Solvens. Andererseits sei hervorgehoben, dass die Leitfähigkeit bzw. Beweglichkeit des Wasserstoffions gering sein muss, obgleich das Lösungsmittel $CH_2Cl \cdot COO' \vdots H^{\cdot}$ das gleiche Kation abdissoziiert wie der gelöste Stoff $C_6H_2(NO_2)_3O' \vdots H^{\cdot}$.

Dass infolge dieser Abschwächung des Säurecharakters der Pikrinsäure in der Lösung von Chloressigsäure die Pikrate (auch der Alkalimetalle) eine totale Solvolyse im Sinne der obigen Gleichung erfahren, erscheint nunmehr wahrscheinlich. Diese Annahme wurde gestützt durch das praktische Zusammenfallen der Leitfähigkeitskurven[1]) von Kaliumpikrat, Kaliumchloracetat und saurem

[1]) Die λ-Werte sind der Inauguraldissertation von RICHARD KRAMER (Rostock 1931) entnommen worden.

Kaliumchloracetat, und in dieselbe Kurve lagerten sich auch die λ-Werte von Kaliumbromacetat und Kaliumtrichloracetat, sowie von Kaliumacetat ein. Es ergibt sich also das interessante Bild, dass Säuren, die in wässeriger Lösung zu den stärksten gehören (also am weitesten dissoziiert sind), in Chloressigsäurelösung zu ganz schwachen herabgedrückt und praktisch gleich werden der in Wasser schwachen Essigsäure.

In den folgenden Tabellen geben wir die Leitfähigkeitswerte[1]) von typischen starken Salzen in Chloressigsäurelösungen bei 65° wieder; aus den λ-Werten und den graphisch extrapolierten Grenzwerten λ_∞ haben wir dann die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ berechnet und die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes mittels $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ untersucht.

Tabelle 2. Natriumpikrat → Natriumchloracetat.

(Das Pikrat wird durch Solvolyse in das Chloracetat umgewandelt.)

$v =$	248·5	414	724	1952	2775	3501	4608
$\lambda =$	4·331	5·303	6·630	9·772	11·19	12·08	13·29
$\alpha =$	0·1666	0·2040	0·2550	0·3759	0·4304	0·4646	0·5112
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·34	1·26	1·21	1·16	1·17	1·15	1·16

$v =$	6053	7680	9515	10000	20000	∞
$\lambda =$	14·51	15·74	16·62	16·8	19·1	26·0
$\alpha =$	0·5581	0·6054	0·6392	0·6462	0·7346	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·17	1·21	1·19	1·18	1·02	

Mittelwert: $K = \mathbf{1{\cdot}19 \cdot 10^{-4}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	34·4	34·6	35·2	35·2	37·5

Über das ganze weite Verdünnungsgebiet verhält sich also dieses Salz wie ein schwacher binärer Elektrolyt, d. h. es gehorcht in bemerkenswerter Weise dem Massenwirkungsgesetz. Ferner muss hier hervorgehoben werden, dass dieser Elektrolyt $CH_2Cl \cdot COO' \vdots Na^{\cdot}$ das gleiche Anion mit dem Lösungsmittel $CH_2Cl \cdot COO' \vdots H^{\cdot}$ hat. Ungeachtet dessen ist hier keine gesteigerte Beweglichkeit des Anions — im Sinne der GROTTHUSSschen Leitfähigkeit — zu konstatieren[2]).

[1]) Siehe Anm. 1, S. 4. [2]) P. WALDEN, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 28. 1931.

Als nächstfolgende Beispiele geben wir das Verhalten der beiden typischen starken Elektrolyte Chlornatrium und Chlorkalium.

Tabelle 3. Chlornatrium *NaCl*.

$v =$	351	485	748	1144	1855	3812	4264	8658	10000	20000	∞
$\lambda =$	4·57	5·08	6·06	7·05	8·25	10·57	11·99	14·23	15·0	17·2	2[illegible]
$\alpha =$	0·1987	0·2209	0·2635	0·3065	0·3587	0·4596	0·5213	0·6187	0·6522	0·7478	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·40	1·29	1·26	1·19	1·08	1·03	1·33	1·16	1·22	1·11	

Mittelwert: $K = \mathbf{1{\cdot}21 \cdot 10^{-4}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	—	(31·3)	35·5	34·8	35·7

Mittelwert: 35·3.

Tabelle 4a. Chlorkalium *KCl*.

$v =$	145	536	1105	1859	3895	5211	8190	10000	20000	∞
$\lambda =$	4·50	7·53	10·95	13·01	16·30	17·60	20·0	20·1	22·2	26·3
$\alpha =$	0·1711	0·2863	0·4163	0·4947	0·6198	0·6692	0·7604	0·7643	0·8441	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·43	2·14	2·69	2·61	2·59	2·60	2·95	2·48	2·29	

Mittelwert: $K = \mathbf{2{\cdot}53 \cdot 10^{-4}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	23·8	23·9	21·7	23·5	22·1

Mittelwert: 23·0.

Neben die einfach gebauten Alkalichloride setzen wir zum Vergleich das folgende Salz.

Tabelle 4b. Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$.

$v =$	500	1000	2000	5000	10000	20000	∞
$\lambda =$	20·4	22·1	24·2	26·3	27·8	28·7	31
$\alpha =$	0·6581	0·7129	0·7807	0·8484	0·8968	0·9258	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	25·3	17·7	13·9	9·5	7·8	5·6	
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	(9·8)	10·72	10·32	10·49	

Mittelwert: **10·5.**

Während nun die als Prototypen für Ionengitterbau anzusprechenden Alkalichloride *NaCl* und *KCl* innerhalb weiter Verdünnungsgrenzen ($v = 145$ bis 20000) der gleichen Gesetzmässigkeit gehorchen, wie die schwachen und unvollständig dissoziierten (organischen) Elektrolyte, weist das (in wässerigen Lösungen) ebenso „starke" binäre Salz $N(C_2H_5)_4Cl$ ein ganz anderes Verhalten auf: Bei den beiden Alkalichloriden ist die Dissoziationskonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ praktisch konstant, bei dem Chlorid des Tetraäthylammoniums

(Tabelle 4b) dagegen sinkt im gleichen Verdünnungsgebiet der K-Wert von $25.3 \cdot 10^{-4}$ auf $5.6 \cdot 10^{-4}$.

Die nächsten Beispiele betreffen zwei Perchlorate, also binäre Salze der stärksten Säure überhaupt.

Tabelle 5. Tetramethylammoniumperchlorat $N(CH_3)_4 \cdot ClO_4$.

$v =$	395.9	500	1744	2483	3347	4593	6177	9001	10000	20000	∞
$\lambda =$	14.69	16.2	24.57	26.82	28.72	30.48	31.94	33.30	33.9	35.7	39.5
$\alpha =$	0.3719	0.4101	0.6220	0.6785	0.7271	0.7716	0.8086	0.8430	0.8582	0.9038	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	5.56	5.70	5.87	5.77	5.79	5.68	5.53	5.03	5.20	(4.25)	

Mittelwert: $K = 5.57 \cdot 10^{-4}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	—	14.9	14.9	14.2	13.6

Mittelwert: 14.5.

Tabelle 6. Lithiumperchlorat $LiClO_4$.

$v =$	500	692	823	1190	3312	4357	6031	7491	10100	∞
$\lambda =$	8.8	9.95	10.45	11.70	15.63	16.25	17.41	17.80	19.13	22
$\alpha =$	0.4000	0.4523	0.4750	0.5318	0.7105	0.7386	0.7914	0.8091	0.8695	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	5.33	5.40	5.22	5.08	5.26	4.79	4.98	4.58	5.74	

Mittelwert: $5.2 \cdot 10^{-4}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	—	16.2	16.5	13.1

Mittelwert: 15.5.

Auch das Verhalten dieser Perchlorate, für welche eine totale Dissoziation in Ionen anzunehmen wäre, entspricht demjenigen der unvollständig dissoziierten Elektrolyte, — auch hier lässt sich im weiten Verdünnungsgebiet ($v = 396$ bis 20000 Liter) eine befriedigende Konstanz der Dissoziationskonstante K nachweisen. Im Gegensatz zu dem relativ kleinen Chlorion liegt hier das grössere Perchloration ClO_4' vor, welches weniger zur Solvatation[1]) neigt als das Chlorion. Als Kationen haben wir das kleine Lithiumion, das erhebliche Solvatation[1]) zeigt, und ihm parallel das relativ grosse und wenig solvatisierte Tetramethylammoniumion $N(CH_3)_4^{\cdot}$. Beider Salze Verhalten ist aber durchaus gleichsinnig.

Schliesslich soll noch ein typisches starkes dreiioniges Salz, Bariumperchlorat $Ba^{\cdot\cdot}(ClO_4)_2'$, besprochen werden.

---

[1]) P. Walden, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 22, 26. 1931.

Tabelle 7. Bariumperchlorat $^1/_2 [Ba(ClO_4)_2]$.

$v =$	275·5	694	3953	4975	5917	8306	10000	20000	30000	∞
$\lambda =$	6·25	9·06	18·01	19·25	20·10	22·80	23·8	27·3	29·1	34
$\alpha =$	0·1897	0·2751	0·5468	0·5844	0·6102	0·6706	0·7000	0·8029	0·8559	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·613	1·503	1·669	1·652	1·614	1·644	1·634	1·635	1·695	
Mittelwert: $K = \mathbf{1{\cdot}63 \cdot 10^{-4}}$.										
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	28·5	29·3	30·0	30·0	30·0	28·0		
Mittelwert: 30·0.										

Das Salz zeigt seiner Leitfähigkeit nach das Verhalten eines schwachen Elektrolyten, die λ—v-Kurve verläuft steil. Wenn man den Dissoziationsvorgang auf Grund der α-Werte analysiert, so ergibt sich das eigenartige Resultat, dass über das ganze weite Verdünnungsgebiet von $v = 275{\cdot}5$ bis 30000 Liter das dreiionige Salz der Dissoziationsgleichung für einen zweiionigen schwachen Elektrolyten gehorcht, etwa im Sinne der Reaktion $Ba(ClO_4)_2 \rightleftarrows Ba(ClO_4)^{\cdot} + ClO_4'$, d. h. ähnlich den mittelstarken organischen zweibasischen Säuren in wässeriger Lösung, die eine stufenweise Dissoziation zeigen. Hier liegt das „starke“ Salz einer zweisäurigen Base als Gegenbild vor. Die grosse Nähe der Bindungsstellen beider ClO_4-Gruppen am Bariumatom verhindert in dem schwachen Dielektrikum die Abgabe des zweiten Elektrons aus dem Komplexion $Ba(ClO_4)^{\cdot}$. Denkbar sind noch andere Dissoziationsprodukte, zumal auch in wässeriger Lösung die Ionen $BaBr^{\cdot}$, $BaBr_3'$[1]) bzw. $BaCl_3'$[2]) angenommen werden müssen.

II. Lösungsmittel: Phenol C_6H_5OH.

Versuchstemperatur $t = 50°$. Eigenleitfähigkeit $\varkappa_{50} = 1$ bis $3 \cdot 10^{-8}$.

Schon vor längerer Zeit (1920) habe ich[3]) durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen das Assoziations- und Ionisationsvermögen des Phenols typischen starken, sowie auch schwachen Salzen gegenüber zu bestimmen versucht. Das Verdünnungsgebiet bewegte sich etwa von $v = 10$ bis 50 bis 70 Liter, und in demselben wiesen die Halogensalze der alkylierten Ammoniumbasen eine mit der Verdünnung abnehmende Assoziation ($x < 1{\cdot}2$) auf, während die Pikrate der starken Ammoniumbasen eine messbare Dissoziation $\left(\frac{M_{\text{theor}}}{M_{\text{gef}}} = i\right.$, und $i > 1$ bis $1{\cdot}1$) ergaben. Pikrate und Salicylate schwacher (aromatischer) Basen zeigten eine starke Solvolyse.

[1]) C. Drucker, Z. Elektrochem. **19**, 608, 807. 1913. [2]) A. A. Noyes, Z. physikal. Ch. **9**, 618. 1892. **36**, 63. 1901. [3]) P. Walden, Z. physikal. Ch. **94**, 330. 1920.

Die nachstehenden Leitfähigkeitsmessungen[1]) umfassen nun die Gebiete grösster Verdünnungen, etwa von $v = 500$ bzw. 1000 Liter aufwärts bis $v = 50000$ und 100000 Liter, und zwar bei der konstanten Temperatur $t = 50·0°$ C. Wir teilen die Ergebnisse an typischen binären und starken Salzen der Alkalimetalle und der tetra-alkylierten Ammoniumbasen mit. Als erstes Paar wählen wir die Jodide *KJ* und *NaJ*.

Tabelle 8. Kaliumjodid *KJ*.

$v =$	1109	3472	6313	7092	15180	9208	20000	26060	30740	65490	∞
$\lambda =$	3·06	4·906	6·137	6·32	8·299	7·039	8·85	9·521	10·18	11·88	16·35
$\alpha =$	0·1871	0·3001	0·3753	0·3865	0·5076	0·4305	0·5413	0·5823	0·6226	0·7266	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	3·886	3·705	3·573	3·434	3·447	3·535	3·194	3·115	3·342	2·949	

Mittelwert: $K = 3·40 \cdot 10^{-5}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	(60·7)	—	64·9	67·4	66·2	69·9

Mittelwert: **67.**

Tabelle 9. Natriumjodid *NaJ*.

$v =$	1196	4394	9890	20000	30650	57080	∞
$\lambda =$	2·711	4·414	6·501	8·1	9·177	10·59	15·3
$\alpha =$	0·1772	0·2885	0·4249	0·5294	0·5998	0·6922	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	3·19	2·662	3·174	2·98	2·93	2·73	

Mittelwert: $K = 2·97 \cdot 10^{-5}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	67	70·1	73·5

Das Verdünnungsgebiet reicht von $v \sim 1000$ bis 65000 Liter. Beide typischen starken binären Salze zeigen das Verhalten von typischen schwachen Elektrolyten und gehorchen demnach dem Massenwirkungsgesetz.

Als nächstes Salzpaar bringen wir die Pikrate von Kalium und Natrium, an welche wir die Lithiumsalze anschliessen.

Tabelle 10. Kaliumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3O \cdot K$.

$v =$	1000	2000	3319	6812	11184	21380	44290	113100	∞
$\lambda =$	1·3	2·25	2·636	3·501	4·393	5·657	7·348	9·736	14·5
$\alpha =$	0·0897	0·1552	0·1818	0·2414	0·3030	0·3901	0·5068	0·6714	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	0·88	1·43	1·22	1·13	1·18	1·17	1·18	1·21	

Mittelwert: $K = \mathbf{1·18 \cdot 10^{-5}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	(89)	104	110

Mittelwert: 107.

[1]) Die λ-Werte sind der Inauguraldissertation des Herrn A. Gaertner (Rostock 1931) entnommen worden.

Tabelle 11. Natriumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3O \cdot Na$.

$v =$	715	1000	2000	5000	9970	16220	20000	∞
$\lambda =$	0·5	0·6	0·9	1·25	1·63	1·95	2·55	13·4
$\alpha =$	0·0373	0·0448	0·0672	0·0933	0·1216	0·1455	0·1903	
$\frac{10^6 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·02	2·10	2·41	1·92	1·69	1·53	2·23	

Mittelwert: $K = 2·0 \cdot 10^{-6}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	109	115	

Mittelwert: ~ 112.

Tabelle 12. Lithiumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3O \cdot Li$.

$v =$	500	1000	2000	5000	∞
$\lambda =$	0·15	0·2	0·45	0·65	~ 11
$\alpha =$	0·0136	0·0182	0·0409	0·0591	
$K \cdot 10^7 =$	—	—	8·7	7·4	

Mittelwert: $8·1 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 13. Lithiumperchlorat $LiClO_4$.

$v =$	200	500	1000	2000	5000	10000	∞
$\lambda =$	1·3	2·0	2·6	3·7	4·8	6·2	etwa 14
$\alpha =$	0·093	0·143	0·186	0·264	0·343	0·443	
$1-\alpha =$	0·907	0·857	0·814	0·736	0·657	0·557	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	4·75	4·76	4·24	4·74	3·58	$3·52 \cdot 10^{-5}$	

Mittelwert: $K = 4·3 \cdot 10^{-5}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	(33)	(46·5)	(55·7)	

Mittelwert: ~ 56.

Das Messergebnis ist eindeutig: Kalium- und Natriumpikrat verhalten sich wiederum wie schwache Elektrolyte in wässerigen Lösungen, und zwar sind die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ der Pikrate kleiner als diejenigen der Jodide bei gleichen Verdünnungen. Das Massenwirkungsgesetz gilt von $v = 1000$ bis 20000 bis 113100 Liter. Lithiumpikrat erweist sich dem Kalium- und Natriumpikrat gegenüber als ein noch schwächerer Elektrolyt, die Leitfähigkeitswerte λ_v des Kaliumpikrats sind etwa um 600 % grösser als diejenigen des Lithiumpikrats. Die gleichartige Differenzierung der „Stärke" tritt auch bei den verschiedenen Lithiumsalzen selbst entgegen: Das Lithiumperchlorat ist ein erheblich besser leitendes (stärker dissoziiertes) Salz als das „starke" Lithiumpikrat.

In den nächsten zwei Beispielen bringen wir Salze (Phenolate), die das lösungsmittelgleiche Anion besitzen.

Tabelle 14. Kaliumphenolat $C_6H_5O \cdot K$.

$v =$	1506	2660	5714	10000	15650	20000	25170	27610	55250	∞
$\lambda =$	3·597	4·507	6·292	7·2	8·345	9·1	9·67	10·32	11·83	16·4
$\alpha =$	0·2193	0·2748	0·3837	0·4390	0·5088	0·5549	0·5897	0·6293	0·7213	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha) v} =$	4·092	3·915	4·180	3·436	3·369	3·459	3·367	3·869	3·379	

Mittelwert: $K = 3·68 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 15. Natriumphenolat $C_6H_5O \cdot Na$.

$v =$	861	1000	5000	8584	10000	15550	20000	47260	∞
$\lambda =$	1·939	2·1	4·05	4·94	5·2	6·134	6·75	9·35	15·4
$\alpha =$	0·1259	0·1364	0·2630	0·3208	0·3377	0·3983	0·4383	0·6071	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha) v} =$	2·11	2·15	1·83	1·77	1·72	1·70	1·71	1·99	

Mittelwert: $K = 1·89 \cdot 10^{-5}$.

Wiederum ersehen wir aus den Zahlenwerten für den Dissoziationsgrad α, dass hier schwache Elektrolyte vorliegen, und zwar ist das Natriumphenolat weniger dissoziiert als das Kaliumphenolat. Das Verdünnungsgebiet reicht von $v \sim 1000$ bis 55000 Liter hinauf, und in diesem ganzen Bereich finden wir die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. Trotzdem Lösungsmittel und Gelöstes das gleiche Anion haben, ist die Beweglichkeit des letzteren keineswegs von besonderer Grössenordnung[1]), — die Ionen J' und C_6H_5O' haben praktisch die gleiche Beweglichkeit $l = 10·2$.

Als letzte Salze wählen wir das typisch starke grossionige Tetraäthylammoniumperchlorat und unser „Normalsalz" Tetraäthylammoniumjodid.

Tabelle 16. Tetraäthylammoniumperchlorat $N(C_2H_5)_4 \cdot ClO_4$.

$v =$	1159	1921	3250	6892	10000	10480	15040	20000	∞
$\lambda =$	8·2	9·7	11·5	13·91	15·1	15·3	16·4	16·7	20·15
$\alpha =$	0·4070	0·4814	0·5707	0·6903	0·7482	0·7593	0·8139	0·8288	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha) v} =$	2·41	2·33	2·34	2·23	2·23	2·29	2·37	2·00	

Mittelwert: $K = 2·28 \cdot 10^{-4}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	25·7	25·2	24·7	(22·8)	24·2	

Mittelwert: 25.

[1]) Siehe auch P. WALDEN, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 27. 1931.

Tabelle 17. Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4 \cdot J$.

$v =$	(525)	1000	1452	2658	3210	3435	5000	6230	10600	20000
$\lambda =$	6·23	7·75	8·53	10·69	11·28	11·34	12·8	13·54	14·73	16·0
$\alpha =$	0·3245	0·4036	0·4443	0·5568	0·5875	0·5906	0·6667	0·7052	0·7672	0·8333
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	(2·97)	2·73	2·45	2·63	2·61	2·48	2·67	2·71	2·39	2·08

Mittelwert: $2·6 \cdot 10^{-4}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	—	23·6	23·3	24·0	23·6

Mittelwert: 23·6.

Um die Wirkung des Phenols als eines differenzierenden Ionisierungsmittels zu veranschaulichen, geben wir die nachfolgende Zusammenstellung, indem wir die α-Werte für $v = 1000$ und die ermittelten Dissoziationskonstanten K tabellieren:

Salze:	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_2H_5)_4ClO_4$	KJ	NaJ	$LiClO_4$	K-Pikrat	Na-Pikr.	Li Pik
$\alpha_{1000} =$	0·40	0·39	0·18	0·17	0·19	0·09	0·045	0·018
$K =$	$2·6 \cdot 10^{-4}$	$2·3 \cdot 10^{-4}$	$3·4 \cdot 10^{-5}$	$2·97 \cdot 10^{-5}$	$4·3 \cdot 10^{-5}$	$1·18 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 16^{-6}$	$8·1 \cdot 10$

Es sei hierbei erinnert, dass sämtliche Salze nach ihrem Verhalten in wässerigen Lösungen als weitgehend dissoziiert bzw. als gleichstark angesprochen werden, während sie nunmehr von mässig starken bis zu ganz schwachen Elektrolyten auseinandergezogen sind: Die K-Werte bewegen sich von 10^{-4} bis 10^{-7}!

Das zusammengefasste Ergebnis dieser Leitfähigkeitsmessungen in Phenol ist das folgende:

In diesem hydroxylhaltigen Lösungsmittel verhalten sich die typischen starken binären Salze — und zwar die Alkalijodide, -pikrate und -perchlorate, sowie das Jodid und Perchlorat des Tetraäthylammoniums — ganz wie die unvollständig dissoziierten (organischen) Elektrolyte, indem sie in dem grossen Verdünnungsintervall $v = 500$ bis 1000 bis 20000 bzw. 100000 Liter befriedigend dem Massenwirkungsgesetz (OSTWALDs Verdünnungsgesetz) gehorchen.

III. Lösungsmittel: Nitromethan CH_3NO_2.

Versuchstemperatur $t = 25°$.

Als Lösungs- und Ionisierungsmittel verdient das Nitromethan infolge seiner chemischen Konstitution und seiner grossen Dielektrizitätskonstante DK = 39 (mit dem Dipolmoment $\mu = 3·78 \cdot 10^{-18}$) eine

besondere Beachtung. Tetraalkylierte Ammoniumsalze[1]) und Jodkalium[1])[2]) erscheinen in diesem Medium als weitgehend dissoziiert. Auffallenderweise verhielt sich aber das Piperidinpikrat[1]) wie ein wenig dissoziiertes Salz; während z. B. bei $v = 100$ Liter Tetraäthylammoniumjodid den Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0{\cdot}78$ aufwies, zeigte Piperidinpikrat nur $\alpha = 0{\cdot}29$. Das Nitromethan reihte sich demnach in die Gruppe der stark differenzierenden Lösungsmittel (etwa ähnlich den Ketonen) ein. Messungen (die noch nicht veröffentlicht worden sind) haben nun diese spezifische Eigenschaft des Nitromethans bestätigt und zugleich weitere Beispiele für die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf typisch starke Salze geliefert. Im allgemeinen zeigen die nachfolgenden Tabellen, dass dem Nitromethan trotz seiner grossen DK (DK = 39) ein erheblich grösseres und insbesondere ein individualisierteres Differenzierungsvermögen zukommt als den Ketonen (DK = 18 bis 21), z. B. dem typischen Alkalimetall- und den Halogenionen gegenüber, und binäre starke Salze werden zu schwach erscheinenden Elektrolyten herabgedrückt[3]).

Tabelle 18. Natriumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3O \cdot Na$ in Nitromethan.

$v =$	2000	5000	10000	∞
$\lambda =$	34·10	57·50	66·70	101
$\alpha =$	0·3376	0·5693	0·6604	
$(1-\alpha) =$	0·6624	0·4307	0·3396	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)\,v} =$	0·86	1·51	1·24	

Mittelwert: **1·20 · 10⁻⁴**.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	29·6	40·2	43·0

Mittelwert: **34·6**.

Tabelle 19. Lithiumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3O \cdot Li$.

$v =$	2000	5000	10000	∞
$\lambda =$	31·5	42·1	56·4	98·9
$\alpha =$	0·3185	0·4257	0·5836	
$(1-\alpha) =$	0·6815	0·5743	0·4146	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)\,v} =$	7·44	6·31	7·81	

Mittelwert: $K = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	(30·5)	40·6	41·6

Mittelwert: **41·1**.

---

[1]) P. WALDEN, Z. physikal. Ch. **54**, 203. 1905. **58**, 509. 1909. Bl. Acad. Sci. Petersburg **1913**, 570ff. [2]) PHILIP und COURTMAN, J. chem. Soc. London **97**, 1271. 1910. PHILIP und OAKLEY, J. chem. Soc. London **125**, 1189. 1924. [3]) Die λ-Werte der Tabellen 18 bis 23 entstammen unseren (WALDEN und BIRR) unveröffentlichten Untersuchungen in Nitromethan.

Die beiden **starken** Alkalisalze erscheinen hier als **schwache** Elektrolyte, deren α-Werte bei der erheblichen Verdünnung $v = 5000$ nur etwa eine 50 % ige Dissoziation anzeigen, während in Methylalkohol derselbe Quotient ($\alpha_{5000} = 0·95$) auf eine 95 % ige Ionenspaltung hinweist.

Tabelle 20. Äthylammoniumbromid $N(C_2H_5)H_3 \cdot Br$.

c	λ	α	$\frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$
0·000	111·9	1·0000	—
0·0002124 ($v = 4708$)	67·94	0·6073	$2·00 \cdot 10^{-4}$
0·0004075	57·03	0·5098	$2·16 \cdot 10^{-4}$
0·0008426	44·23	0·3954	$2·18 \cdot 10^{-4}$
0·001209	38·53	0·3444	$2·19 \cdot 10^{-4}$
0·001792	32·55	0·2905	$2·14 \cdot 10^{-4}$
0·002236	29·15	0·2605	$2·10 \cdot 10^{-4}$
0·005524 ($v = 181$)	19·05	0·1703	$1·98 \cdot 10^{-4}$

Mittelwert: $K = \mathbf{2·11 \cdot 10^{-4}}$.

Tabelle 21. Diäthylammoniumbromid $N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Br$.

c	λ	α	$\frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$
0·0000	114·2	1·0000	—
0·0001867 ($v = 5356$)	64·39	0·5637	$1·36 \cdot 10^{-4}$
0·0003582	52·20	0·4571	$1·38 \cdot 10^{-4}$
0·0007406	39·66	0·3472	$1·37 \cdot 10^{-4}$
0·001062	34·30	0·3003	$1·37 \cdot 10^{-4}$
0·001575	29·33	0·2568	$1·40 \cdot 10^{-4}$
0·001965	27·38	0·2397	$1·49 \cdot 10^{-4}$
0·004855 ($v = 206$)	18·02	0·1578	$1·44 \cdot 10^{-4}$

Mittelwert: $K = \mathbf{1·40 \cdot 10^{-4}}$.

Tabelle 22. Triäthylammoniumbromid $N(C_2H_5)_3H \cdot Br$.

c	λ	α	$\frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$
0·00	107	1·0000	—
0·0001676 ($v = 5967$)	62·05	0·5799	$1·34 \cdot 10^{-4}$
0·0003228 ($v = 3098$)	50·24	0·4805	$1·43 \cdot 10^{-4}$
0·0006646	37·73	0·3526	$1·28 \cdot 10^{-4}$
0·0009532	33·12	0·3095	$1·32 \cdot 10^{-4}$
0·001415	28·41	0·2656	$1·36 \cdot 10^{-4}$
0·001764	25·86	0·2417	$1·36 \cdot 10^{-4}$
0·004357 ($v = 182$)	17·68	0·1653	$1·43 \cdot 10^{-4}$

Mittelwert: $K = \mathbf{1·36 \cdot 10^{-4}}$.

Tabelle 23. Tetraäthylammoniumbromid $N(C_2H_5)_4Br$.

$v =$	500	1000	2000	5000	10000	∞	300
$\lambda =$	96·4	99·0	100·9	102·5	103·3	105·2	94·0
$\alpha =$	0·916	0·941	0·959	0·974	0·982		0·8935
$\frac{10^2 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·00	1·51	1·12	0·73	0·53		2·50

Die Beispiele der Tabellen 20 bis 23 veranschaulichen die Eigenart des Lösungsmittels Nitromethan, typische gleichstarke binäre Salze zu individualisieren: Das mono-, di- und trialkylierte Ammoniumsalz verhalten sich wie mittelstarke Elektrolyte und gehorchen dem Massenwirkungsgesetz, während das tetraalkylierte Ammoniumsalz weitestgehende Ionenspaltung zeigt.

IV. Lösungsmittel: Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$.

Versuchstemperatur $t = 25°$.

Dem Nitromethan steht das Nitrobenzol mit der DK $\varepsilon^{25} = 34$ bis 35 und dem Dipolmoment $\mu = 3·8 \cdot 10^{-18}$ äusserst nahe, als drittes Dielektrikum kann ihnen Acetonitril angegliedert werden:

	$C_6H_5NO_2$	CH_3NO_2	CH_3CN
Diel.-Konst.	$\varepsilon = 34$ bis 35	39	36·5
	$\mu \cdot 10^{18} = 3·8 - 3·9$	3·78	3·94.

Die Erfahrung hat aber die grosse Verschiedenheit dieser drei Stoffe als Lösungsmittel z. B. für anorganische binäre Salze ergeben, indem Acetonitril das grösste, Nitrobenzol das kleinste Lösungsvermögen unter den drei Medien hat. In umgekehrter Reihenfolge verläuft nun das differenzierende Dissoziationsvermögen dieser Ionisierungsmittel, und zwar: $C_6H_5NO_2 > CH_3NO_2 > CH_3CN$.

Dass in Nitrobenzol ein typisches binäres Salz sich wie ein unvollständig dissoziierter Elektrolyt verhält und dem Massenwirkungsgesetz folgt, hatten wir bereits[1]) an dem Beispiel des Triamylammoniumpikrats gezeigt. Aus unseren unveröffentlichten Messungen teilen wir die drei nachfolgenden Beispiele mit[2]).

Tabelle 24. Diäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Cl$.

$v =$	391	966	1206	1249	1852	2560	2656	5280	10170	10500	∞
$\lambda =$	0·503	0·750	0·834	0·839	1·02	1·21	1·22	1·73	2·40	2·43	38·0
$\alpha =$	0·0132	0·0197	0·0220	0·0221	0·0268	0·0320	0·0321	0·0455	0·0632	0·0640	
$\frac{10^7 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	4·55	4·11	4·09	3·99	3·99	4·11	4·01	4·11	4·19	4·15	

Mittelwert: $K = 4·13 \cdot 10^{-7}$.

[1]) P. Walden, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 54. 1930. [2]) Die λ-Werte sind einer noch nicht veröffentlichten Untersuchungsreihe (P. Walden und E. J. Birr) entlehnt.

Tabelle 25a. Diäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_2H_2 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$.

$v =$	203	750·8	928	1201	1330	1992	2974
$\lambda =$	5·91	10·05	11·26	12·14	12·97	14·81	17·07
$\alpha =$	0·1640	0·2839	0·3181	0·3431	0·3664	0·4183	0·4822
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·59	1·50	1·60	1·49	1·59	1·51	1·51
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	(26·0)	—

$v =$	4100	5489	7868	7899	16210	∞
$\lambda =$	18·52	20·54	22·34	22·51	25·96	35·40
$\alpha =$	0·5234	0·5802	0·6310	0·6357	0·7335	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·40	1·46	1·37	1·41	1·25	

Mittelwert: $K = \mathbf{1{\cdot}47 \cdot 10^{-4}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	30·5	31·1	32·7	32·4	33·9

Mittelwert: 32.

Tabelle 25b.

Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$.

$v =$	500	1000	2000	5000	10000	∞
$\lambda =$	28·25	29·34	30·13	30·77	31·11	31·90
$\alpha =$	0·886	0·920	0·9445	0·9646	0·9752	

Tabelle 26. Natriumpikrat $Na \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$.

$v =$	902	1509	2750	4000	4124	8000	12540	18030
$\lambda =$	4·90	5·79	7·03	8·42	8·40	11·44	13·80	15·59
$\alpha =$	0·1531	0·1810	0·2197	0·2631	0·2625	0·3575	0·4313	0·4872
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	3·07	2·65	2·25	2·35	2·27	2·49	2·61	2·57

Mittelwert: $K = \mathbf{2{\cdot}60 \cdot 10^{-5}}$.

$\left[\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v}\right. =$	2·87	2·47	—	—	—	—	2·40	—
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	(57·5)	—	68·9

$v =$	23620	37120	45500	71530	∞
$\lambda =$	17·32	20·10	20·85	23·76	32
$\alpha =$	0·5413	0·6281	0·6367	0·7425	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·70	2·86	2·45	2·99	

Mittelwert: $K = \mathbf{2{\cdot}60 \cdot 10^{-5}}$.

$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·46	—	—	2·59	$\lambda_\alpha = 33]$
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	70·1	71·6	(77·5)	68·9	

Mittelwert: 70.

Sowohl das Chlorid und Pikrat des Diäthylammoniums, als auch das Natriumpikrat — letzteres im grossen Verdünnungsgebiet von

$v = 1000$ bis 70000 — weisen einen Dissoziationsverlauf auf, welcher dem typischen Bilde der schwachen, unvollständig dissoziierten Elektrolyte in wässerigen Lösungen entspricht. In dem enormen Verdünnungsintervall von $v = 900$ bis über 70000 Liter gehorcht das starke Natriumpikrat dem Verdünnungsgesetz. Das Tetraäthylammoniumpikrat (Tabelle 25b) gehört augenscheinlich einem anderen Salztypus an, d. h. es verhält sich wie ein starker Elektrolyt.

V. Lösungsmittel: Methyläthylketon $CH_3CO \cdot C_2H_5$.

Versuchstemperatur $t = 25°$.

In einer ausführlichen Mitteilung hatten wir[1]) die Ionisierungskraft dieses Lösungsmittels den verschiedenen Salzen gegenüber untersucht und dabei dessen starke differenzierende Eigenschaft erkannt: Die in Wasser als typisch stark betrachteten binären Salze zerstreuten sich in Methyläthylketon über das ganze Gebiet der Elektrolyte, indem sie sich neben den stärksten und mittelstarken auch in die ganz schwachen gliederten. Um das Verhalten eines typisch starken Salzes als Vergleichsmaterial für die nachfolgenden Beispiele gegenwärtig zu haben, setzen wir das Tetraäthylammoniumjodid hierher.

Tabelle 27. Salz: Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$.

$v =$	1000	2000	5000	10000	20000	50000	∞
$\lambda =$	115·7	127·6	138·6	144·2	148·1	151·6	157·6
$\alpha =$	0·7340	0·8097	0·8794	0·9149	0·9397	0·9618	
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·03	1·72	1·28	0·984	0·732	0·484	

Der starke Abfall der Dissoziationskonstante von $K = 2·03 \cdot 10^{-3}$ auf $0·484 \cdot 10^{-3}$ im Verdünnungsgebiet $v = 1000$ bis 50000 ist hier charakteristisch.

Ganz anders ist nun das Verhalten der nachfolgenden Jodide und Chloride, deren Kationen ebenfalls grossvolumig sind. (Die λ-Werte entstammen unserer früheren Mitteilung[1])).

Tabelle 28. Tri-iso-amylammoniumjodid $HN(C_5H_{11})_3 \cdot J$.

$v =$	2000	5000	10000	20000	44500	∞
$\lambda =$	39·2	55·2	69·4	86·5	102·0	144·5
$\alpha =$	0·2713	0·3820	0·4803	0·5986	0·7059	
$(1-\alpha) =$	0·7287	0·6180	0·5197	0·4014	0·2941	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	0·444	0·472	0·444	0·446	0·381	

Mittelwert: **$0·45 \cdot 10^{-4}$**.

[1]) P. Walden und E. J. Birr, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 1. 1931.

Tabelle 29. Tri-iso-amylammoniumchlorid $HN(C_5H_{11}) \cdot Cl$.

$v =$	1000	2000	5000	10000	20000	31570	∞
$\lambda =$	4·8	9·9	14·3	17·1	21·4	23·50	127·6
$\alpha =$	0·0376	0·0776	0·1121	0·1340	0·1677	0·1842	
$1-\alpha =$	0·9624	0·9224	0·8879	0·8660	0·8323	0·7158	
$\frac{10^6 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·50	3·26	2·83	2·07	1·70	1·50	

Mittelwert: $2·1 \cdot 10^{-6}$.

Das nächste Beispiel bringt ein ternäres Salz, nämlich das Pikrat des zweiwertigen Cadmiumions.

Tabelle 30. Cadmiumpikrat $^1/_2\ [Cd \cdot (OC_6H_2(NO_2)_3)_2]$.

$v =$	4511	5999	7553	11130	11190	13880	16030	20860
$\lambda =$	35·04	40·29	44·34	51·44	52·23	55·80	59·10	64·71
$\alpha =$	0·2305	0·2651	0·2917	0·3384	0·3436	0·3671	0·3888	0·4257
$1-\alpha =$	0·7695	0·7349	0·7083	0·6616	0·6564	0·6329	0·6112	0·5743
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·531	1·579	1·591	1·555	1·608	1·535	1·546	1·513

Mittelwert: $K = \mathbf{1·557 \cdot 10^{-5}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	—	(77·4)	82·9

$v =$	29440	32930	60500	65860	116500	∞
$\lambda =$	75·60	78·05	99·61	101·0	113·0	152·0
$\alpha =$	0·4974	0·5135	0·6553	0·6645	0·7434	
$1-\alpha =$	0·5026	0·4865	0·3447	0·3355	0·2566	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·672	1·647	2·059	2·00	1·85	

Mittelwert: $K = \mathbf{1·557 \cdot 10^{-5}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	86·2	88·3	84·8	86·1	87·6

Im Verdünnungsintervall $v = 4000$ bis etwa 33000 Liter gehorcht dieses Salz dem Dissoziationsschema für schwache binäre Elektrolyte, d. h. das Salz mit drei Ionen $Cd{<}^{Pi}_{Pi} \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + 2Pi'$ dissoziiert stufenweise, etwa $Cd \cdot (Pi)_2 \rightarrow (Cd \cdot Pi)^{\cdot} + Pi'$, und zwar bis hinauf zu 50%, um darüber hinaus eine Zunahme der Dissoziationskonstante zu ergeben (vgl. auch Tabelle 7). Dieses Verhalten erinnert an die mittelstarken Bicarbonsäuren in wässeriger Lösung[1]).

Tabelle 31. Malonsäure.

$v =$	64	128	256	512	1024	2048	∞
$\lambda =$	97·15	128·5	165·9	208·8	253·2	294·5	358
$\alpha =$	0·2715	0·359	0·464	0·586	0·708	0·823	
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·58	1·57	1·57	1·62	1·68	1·87	

[1]) Z. B. nach W. OSTWALD, Z. physikal. Ch. 3, 272. 1889.

Noch viel schwächer als das Pikrat ist das Jodid CdJ_2, das ausserdem noch andere Anomalien zeigt.

Nach unseren Messungen in Methyläthylketon haben wir im Verdünnungsintervall $v = 3000$ bis 31450 folgende Werte:

Tabelle 32. $^1/_2\,CdJ_2$.

$v =$	3000	31450	∞	Die λ-Werte nehmen auffallend langsam zu.
$\lambda =$	34·37	44·46	166·3	
$\alpha =$	0·207	0·267		

Augenscheinlich ist Cadmiumjodid auch in Methyläthylketon ein abnormer, komplexer Elektrolyt. Bekanntlich hat schon HITTORF aus den Überführungsmessungen die Anomalien dieses Salzes erkannt und in konzentrierteren Lösungen (wässerigen und äthylalkoholischen) die Existenz von komplexen Anionen, z. B. CdJ_4'' angenommen. Wir haben auch das Verhalten in Wasser nachgeprüft, indem wir die von F. KOHLRAUSCH umgerechneten λ-Werte bei $t = 18°$ benutzt haben.

Tabelle 33. Wasser $^1/_2\,CdJ_2$[1]).

$v =$	50	100	200	500	∞
$\lambda =$	53·9	65·6	76·7	92	112
$\alpha =$	0·481	0·586	0·685	0·822	
$K = \frac{10^2 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	0·89	0·83	0·74	0·76	

Mittelwert: **8·0 · 10⁻³**.

Parallel lassen wir die aus JONES und MAHINS Messungen in Methylalkohol von uns berechneten α- und K-Werte folgen.

Tabelle 34. Methylalkohol $^1/_2\,CdJ_2$.

$v =$	1600	5000	10000	∞
$\lambda =$	24·5	40·0	49·2	etwa 95
$\alpha =$	0·258	0·421	0·518	
$K = \frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	5·60	6·13	5·56	

Mittelwert: **5·8 · 10⁻⁵**.

Es ist bemerkenswert, dass das Cadmiumjodid auch in den hydroxylhaltigen, stark dissoziierenden Medien (Wasser und Methylalkohol) sich wie ein unvollständig dissoziiertes, schwaches

[1]) Vgl. auch RILEY und GALLAFENT, J. chem. Soc. London **1932**, 514.

Salz verhält, und zwar auf Grund der befriedigenden Konstanz der K-Werte, wie ein binärer Elektrolyt, etwa nach der Gleichung

$$CdJ_2 \rightleftarrows CdJ^{\cdot} + J' \text{ (bzw. } Cd^{\cdot\cdot} + CdJ'' \text{ oder}$$
$$CdJ_2 + CdJ^{\cdot} + J' \rightleftarrows CdJ^{\cdot} + CdJ_3')$$

dissoziiert.

VI. Lösungsmittel: Flüssiges Ammoniak.

Versuchstemperatur $t = -33{\cdot}5°$.

Tabelle 35. Salz: Kaliumamid $K \cdot NH_2$.

Die λ-Werte sind den Messungen E. C. Franklins[1]) entnommen worden.

$v =$	589·7	1165	2301	1954	3859	7620	15050	∞
$\lambda =$	72·18	95·5	112·2	116·6	148·2	183·0	209·2	301
$\alpha =$	0·2398	0·3173	0·3727	0·3874	0·4924	0·6080	0·6951	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·28	1·27	0·97	1·25	1·24	1·24	1·05	

Mittelwert: **$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$.**

Kalium- bzw. Natriumamid $K \cdot NH_2$ und $NaNH_2$ sind kristallinische, weisse, salzartige Verbindungen, die im geschmolzenen Zustande gute Stromleiter sind und NH_2 als Anion aufweisen. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt

	für $K \cdot NH_2$	$NaNH_2$	
in der Nähe der Schmelztemperatur t	$= 340°$	215°	210°
$\varkappa_t$	$= 0{\cdot}39$[2])	0·59[3])	1·665[4])

Diese Werte gliedern sich den $\varkappa$-Werten für typische starke Salze im Schmelzfluss an, z. B.

$$KNO_3 \qquad Na \cdot NO_3$$
$$\varkappa_{350°} = 0{\cdot}673 \qquad \varkappa_{350°} = 1{\cdot}173.$$

Das Verhalten des Kaliumamids $K \cdot NH_2$ in flüssigem Ammoniak entspricht aber ganz dem Dissoziationsschema für schwache Elektrolyte, indem innerhalb eines weiten Verdünnungsgebiets das Massenwirkungsgesetz gilt.

Die bisher betrachteten Beispiele (Tabellen 1 bis 35) waren dadurch charakterisiert, dass sie typische starke Elektrolyte behandelten, welche durch geeignete Lösungsmittel nicht nur differen-

---

[1]) E. C. Franklin, Z. physikal. Ch. **69**, 291. 1909. [2]) Wöhler, Z. Elektrochem. **24**, 261. 1918. [3]) Wöhler, loc. cit. [4]) McGee, J. Am. chem. Soc. **43**, 586. 1921.

ziert, sondern auch in Salze mit dem typischen Verhalten von schwachen organischen Elektrolyten „umgewandelt“ werden konnten:

im Schmelzfluss, in Wasser gelöst } gleichartige starke Elektrolyte $\xrightarrow[\text{(DK} \sim 10 \text{ bis } 40)]{\text{in Solventien}}$ in verschiedenartige schwache Elektrolyte.

Als eine Art Umkehrung kann der andere Fall betrachtet werden, wo typische Nichtelektrolyte oder Halbelektrolyte durch ansprechende Lösungsmittel zu starken oder mittelstarken Elektrolyten „umgewandelt“ werden, wir setzen dann gewohnheitsgemäss eine spezifisch-chemische Wechselwirkung zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel voraus:

im Schmelzfluss: Nichtelektrolyte		in Lösungsmitteln: starke bis mittelstarke Elektrolyte
z. B. Trichloressigsäure[1]) $\varkappa_{53} = 6{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$,	→	in Wasser, $v = 64$, $\alpha = \frac{354}{382} = 0{\cdot}86$, $K \sim 2 \cdot 10^{-1}$.
Monochloressigsäure $\varkappa_{65} = 2 \cdot 10^{-7}$,		„ „ $K = 1{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$.
Pikrinsäure[2]) . . . . $\varkappa_{fl.} \sim 10^{-6}$,		„ „ $K \sim 1{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$.

In den nachfolgenden Beispielen (Tabellen 36 bis 41) wollen wir das eigenartige Verhalten des Lösungsmittels Hydrazin zu solchen Nichtelektrolyten erstmalig veranschaulichen und dann einige Beispiele in flüssigem Schwefeldioxyd anschliessen.

VII. Lösungsmittel: Wasserfreies Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$.

Versuchstemperatur $t = 0°$. Eigenleitfähigkeit $\varkappa_0 \geqq 2 \cdot 10^{-6}$. DK $\varepsilon_0 = 58{\cdot}5$.

Um die Dissoziationskraft in Hydrazin[3]) an einem typischen starken Salz zu veranschaulichen, seien die Messungsergebnisse am Tetraäthylammoniumjodid bei $t = 0°$ vorangestellt.

Tabelle 36. Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$. $t = 0°$.

$v =$	125	250	500	1000	1500	2500	∞
$\lambda =$	60·5	62·3	63·9	65·0	65·5	66·1	68·0
$\alpha =$	0·890	0·9162	0·9397	0·9559	0·9632	0·972	

Offensichtlich handelt es sich um ein stark dissoziierendes Medium, entsprechend der hohen DK des Hydrazins $\varepsilon^{25} = 52$.

---

[1]) Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. **119**, 64. 1926. [2]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 166. 1932. [3]) Die λ-Werte der Tabellen 36 bis 41 sind einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung von Walden und H. Hilgert entnommen worden.

Nunmehr wollen wir einige typische Nichtelektrolyte oder äusserst schwache Elektrolyte betrachten, um zu veranschaulichen, dass und in welchem Masse durch intermolekulare spezifische Wirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel den beiden Nichtelektrolyten gute und mittelstarke Elektrolyte entstehen.

Tabelle 37. α-Nitronaphthalin $C_{10}H_7NO_2$. $t=0°$

$v=$	64·1	161	383	983	1814	∞
$\lambda=$	68·6	70·6	74·5	76·1	77·5	81—82
$\alpha\sim$	0·84	0·87	0·91	0·93	0·95	

Es tritt demnach beim Auflösen, in der gelblichen Lösung, spielend die Bildung und Ionenspaltung eines typisch starken Elektrolyten auf.

Tabelle 38. Dimethylpyron $O\langle\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\C(CH_3)=CH\end{matrix}\rangle CO$. $t=0°$.

$v=$	139·3	189·1	254	991	2959	∞
$\lambda=$	39·0	42·7	48·6	62·9	72·9	(80)
$\alpha=$	0·4875	0·5337	0·6075	0·7863	0·9111	
$\frac{10^3\cdot\alpha^2}{(1-\alpha)v}=$	3·34	3·23	3·70	2·92	3·16	

Mittelwert: **3·3 · 10⁻³**.

Tabelle 39. m-Chlornitrobenzol $ClC_6H_4NO_2$. $t=0°$.

Die Lösung ist gelb gefärbt.

$v=$	81·6	120·3	331·7	1831	∞
$\lambda=$	22·5	25·7	48·4	75·0	(100)
$\alpha=$	0·225	0·257	0·484	0·750	
$\frac{10^3\cdot\alpha^2}{(1-\alpha)v}=$	1·23	1·36	0·74	0·81	

Mittelwert: **$1\cdot10^{-3}$**.

Tabelle 40. m-Nitroanilin $(NH_2)C_6H_4(NO_2)$. $t=0°$.

Die Lösung ist intensiv gelb gefärbt; das Leitvermögen steigt von einem anfänglichen Minimum bis zu einem für jede Verdünnung konstanten Endwert.

$v=$	38·5	88·0	227·4	500	1044	∞
$\lambda=$	2·4	3·9	7·1	10·0	12·4	(87)
$\alpha=$	0·0275	0·0448	0·0816	0·1149	0·1426	
$\frac{10^5\cdot\alpha^2}{(1-\alpha)v}=$	2·03	2·39	3·19	2·98	2·27	

Mittelwert: **$2{\cdot}6\cdot10^{-5}$**.

Tabelle 41. Thymol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH)$. $t = 0°$.

$v =$	91·1	119·9	377·4	500	946	1873	2500	∞
$\lambda =$	11·8	12·8	20·8	23·6	29·3	37·2	41	(72)
$\alpha =$	0·1639	0·1778	0·2889	0·3278	0·4070	0·5167	0·5694	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	3·52	3·20	3·11	3·20	2·95	2·95	3·01	

Mittelwert: **3·1 · 10⁻⁴.**

Die Eigenleitfähigkeit dieser Verbindungen (Tabelle 36 bis 41) im geschmolzenen Zustand ist von der Grössenordnung $\varkappa_t \sim 10^{-6}$ bis 10^{-8}, z. B. Dimethylpyron $\varkappa_{137} = 5·8 \cdot 10^{-6}$ (Poma), Nitronaphthalin etwa grösser als Nitrobenzol $\varkappa_{25} = 4 \cdot 10^{-8}$, Thymol ähnlich Phenol $\varkappa_{60} = 3 \cdot 10^{-8}$. In wässeriger Lösung ist die Dissoziationskonstante K für

m-Nitranilin . . . . $K_B = 4 \cdot 10^{-12}$,
Dimethylpyron . . . . $K_B = 2 \cdot 10^{-14}$,
$K_S = 8 \cdot 10^{-15}$,
Thymol (ähnlich Phenol $\varkappa_{18} = 1 \cdot 10^{-10}$) $\varkappa_{25} = 3 \cdot 10^{-11}$.

Es liegen demnach Körper vor, die im geschmolzenen Zustande, sowie in Wasser zu den schwächsten Elektrolyten oder zu Nichtelektrolyten gehören. In Hydrazin, dessen Eigenleitfähigkeit von derselben Grössenordnung wie die des Leitfähigkeitswassers ist, werden diese Stoffe zu starken bzw. mittelstarken Elektrolyten „umgewandelt". Wenn wir dem Hydrazin einen schwach basischen Charakter beilegen (nach Bredigs Messungen ist $K = 2·7 \cdot 10^{-6}$ in wässeriger Lösung), so müssen wir die genannten Stoffe als „Pseudosäuren" betrachten, welche ein Proton an das Hydrazin abzugeben imstande sind. Diese Pseudosäuren bilden hiernach ein $H^{\cdot}$-Ion, das die Zusammensetzung $(H^{\cdot} + H_2N \cdot NH_2) = H_3N^{\cdot} \cdot NH_2$ besitzt.

VIII. Lösungsmittel: Flüssiges Schwefeldioxyd SO_2.

Versuchstemperatur $t = 0°$.

Dieses 1899 von mir[1]) eingeführte Ionisierungsmittel hatte ich[2]) seinerzeit (1902) auch auf die freien Triarylmethyle und deren Halogenverbindungen $(R)_3CX$ ausgedehnt. Die letzteren ergaben sich als mehr oder weniger gute Elektrolyte. Für die Theorie von der elektrolytischen Dissoziation ist es nun von Bedeutung, dass z. B. die Tri-

[1]) P. Walden, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2862. 1899. [2]) P. Walden, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2018. 1902.

arylmethylchloride in organischen Lösungsmitteln (z. B. Benzol) leicht löslich sind und darin als einfache Molekeln vorkommen. So z. B. ergaben kryoskopische Messungen von GOMBERG und CONE[1]) für Triphenylmethylchlorid $(C_6H_5)_3CCl(M = 278{\cdot}5)$ in Benzol und in Nitrobenzol die Molekulargewichte $M_{\text{gef}} = 264$ bis 279. Sie existieren demnach als undissoziierte Molekeln oder als schwache Elektrolyte, die aber sich ähnlich den schwachen Chloriden des mono-, di- oder trialkylierten Ammoniums verhalten und je nach der chemischen Natur des Lösungsmittels und seiner DK mehr oder weniger weitgehend in Ionen dissoziieren. Die Triarylmethylchloride $(R)_3C \cdot Cl$ stellen daher bemerkenswerte Binde- oder Übergangsglieder von homöopolaren, undissoziierten Molekeln zu heteropolaren, typischen Elektrolyten dar. Wie bei den genannten Ammoniumsalzen, so kann man auch bei diesen Carbonium- oder Triarylmethylsalzen durch Ersatz des Chloratoms durch Jod oder Perchloratrest die Salznatur erheblich steigern. Ebenso kann die Vergrösserung der Radikale und der Ringbindungen eine Erhöhung der Dissoziationstendenz herbeiführen.

Es liegen nun aus letzter Zeit zahlreiche Leitfähigkeitsmessungen an diesen Carboniumsalzen von K. ZIEGLER und H. WOLLSCHITT[2]) vor; aus den Daten für λ und $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ dieser Forscher haben wir für die nachstehenden Beispiele die Dissoziationskonstanten berechnet.

Tabelle 42. $(C_6H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)C \cdot Cl$.

$v =$	546	1470	3960	10640	∞
$\lambda =$	101	127	150	166	175
$100\,\alpha =$	58	73	86	95	
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·47	1·34	1·33	1·69	

Mittelwert: $K = 1{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 43. $(C_6H_5)_2 \cdot (C_6H_5 \cdot C_6H_4)C \cdot Cl$.

$v =$	357	955	2560	3270	8665	22980	∞
$\lambda =$	56·8	77·4	103	111	137	157	173
$100\,\alpha =$	32	44	59	64	78	90	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	4·22	3·62	3·32	3·48	3·19	3·53	

Mittelwert: $K = 3{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	17·3	20·7	20·6	20·5	(15·2)	—

Mittelwert: 20·6.

1) GOMBERG und CONE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2037. 1904. 2) ZIEGLER und WOLLSCHITT, Lieb. Ann. **479**, 108ff. 1930.

Tabelle 44. $(C_6H_5)_2 \cdot (\beta - C_{10}H_7)C \cdot Cl$.

$v =$	609	1600	4175	10920	28540	74560	∞
$\lambda =$	52	72	97	122·4	143	156	162
$100\,\alpha =$	31·4	44	59	74	87	95	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·36	2·16	2·03	1·93	2·04	2·42	

Mittelwert: $K = 2{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 45. $(C_6H_5)_2 \cdot (CH_3O \cdot C_6H_4)C \cdot Cl$.

$v =$	563	1490	3930	10400	∞
$\lambda =$	124	144	160	170	175
$100\,\alpha =$	70·7	82	91·4	97	
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	3·03	2·51	2·47	3·02	

Mittelwert: $K = 2{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$.

Berücksichtigt man die experimentellen Schwierigkeiten bei den so weit geführten Verdünnungen in diesem flüchtigen Solvens und bei der Ermittlung des Grenzwertes, so wird man die befriedigende Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und damit das Vorhandensein von undissoziierten Molekeln einräumen, und dieses um so mehr, als wir in diesem Fall typische Nichtelektrolyte (oder Halbelektrolyte) mit homöopolarer (bzw. semipolarer) Bindung vor uns haben. Triphenylmethylchlorid $(C_6H_5)_3CCl$ ist im Schmelzfluss ein Nichtelektrolyt[1]), also ebenfalls auch die Chloride der Tabellen 42 bis 45.

Zusammenfassung.

I. Folgende Lösungsmittel von verschiedenem chemischen Charakter wurden benutzt:

1. Monochloressigsäure $CH_2ClCOOH$, Versuchstemperatur $t = 65°$, DK $\varepsilon_{65} = > 12$ (bis 15). 2. Phenol C_6H_5OH, $t = 50°$, $\varepsilon_{50} = 11$. 3. Nitromethan CH_3NO_2, $t = 25°$, $\varepsilon_{25} = 39$. 4. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$, $t = 25°$, $\varepsilon = 34{\cdot}5$. 5. Methyläthylketon $CH_3CO \cdot C_2H_5$, $t = 25°$, $\varepsilon = 18$. 6. Flüssiges Schwefeldioxyd SO_2, $t = 0°$ (und $-10°$ bzw. $-15°$), $\varepsilon < 16$. 7. Flüssiges Ammoniak NH_3, $t = -33{\cdot}5°$, $\varepsilon = 22$ und 8. Wasserfreies Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$, $t = 0°$, $\varepsilon = 58{\cdot}5$.

II. Als typische starke Salze gelangten die folgenden zur Untersuchung: $NaCl$ und KCl, NaJ und KJ, $LiClO_4$ und $NaClO_4$,

[1]) Ch. A. Kraus, J. Am. chem. Soc. **46**, 2196. 1924.

Li-Pikrat, *Na*- und Kalium-Pikrat, Bariumperchlorat und Cadmiumpikrat; ferner, neben den genannten binären Salzen der Alkalimetalle: $N(CH_3)_4ClO_4$, $N(C_2H_5)_4ClO_4$, $N(C_2H_5)_4J$, sowie die Chloride, Bromide und Jodide der partiell alkylierten Ammoniumbasen. Als „Halbelektrolyte“ oder Nichtelektrolyte wurden ausserdem die Triarylmethylchloride $(R)_3CCl$ in Schwefeldioxyd vergleichsweise herangezogen, und in Ammoniak wurde Kaliumamid KNH_2 als ein Sondertypus mit berücksichtigt; in Hydrazin gelangten typische organische „Nichtelektrolyte“ zur Untersuchung.

III. Die Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit λ_v wurde über ein weites Verdünnungsgebiet — etwa von $v = 200$ bis 500 bis $v = 10000$ bis 20000 bis 50000 Liter und darüber hinaus — ausgedehnt, in Abhängigkeit von der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels, sowie von der Grösse der Leitfähigkeitswerte der Lösung, und zwar, um den Grenzwert λ_∞ geradlinig zu extrapolieren bzw. nach der Quadratwurzelgleichung von Kohlrausch $\lambda_\infty = \lambda_v + \frac{a}{\sqrt{v}}$ zu ermitteln.

IV. Der Vergleichung der vorgenannten „gleichstarken“ Salze in einem gegebenen Lösungsmittel, oder eines gegebenen Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln wurde der klassische Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ zugrunde gelegt. Ganz allgemein zeigt sich, dass die α-Werte dieser sogenannten gleichstarken Salze in gleichen Verdünnungsgebieten um so mehr auseinanderrücken, je geringer die DK ε der Lösungsmittel wird. Diese Streuung der Stärkegrade hängt aber noch ab von der chemischen Konstitution des Lösungsmittels, sowie des gelösten Salzes selbst. Schon bei den einfach gebauten Alkalisalzen tritt eine Abstufung der Stärke (des Dissoziationsgrades α) ein, indem

a) bei gleichem Anion: $K^{\cdot} > Na^{\cdot} > Li^{\cdot}$ (vgl. die Zusammenstellung),

b) bei gleichem Kation: J' ($\geqslant ClO_4'$) $\gtreqless$ Pikrat $> Br' > Cl'$ ist.

In der Klasse der gleichanionigen alkylierten Ammoniumsalze überragt das tetraalkylierte Ammoniumsalz durchweg um ein erhebliches die zugehörigen mono-, di- und trialkylierten Ammoniumsalze. Einige Beispiele sollen das Zusammenwirken der erwähnten Faktoren veranschaulichen.

Man beachte zuerst die vier Lösungsmittel 1 bis 4, deren ε-Werte nur wenig voneinander abweichen und verfolge in denselben bei der Verdünnung $v = 1000$ die Dissoziationsgrade α für die $N(C_2H_5)_4$-Salze in

Kationen	Lösungsmittel:							
	1. CH_3NO_2; $v = 1000$. $\varepsilon = 39$ (25°)		2. CH_3CN; $v = 1000$. $\varepsilon = 36·5$ (25°)		3. CH_3OH; $v = 1000$. $\varepsilon = 33$ (25°)		4. $C_6H_5NO_2$; $v = 1000$. $\varepsilon = 34·5$ (25°)	
	Cl'	Pi'	Cl'	Pi'	Cl'	Pi'	Cl'	Pi'
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	$\frac{82·5}{88·2} = 0·935$	$\frac{86·35}{92·2} = 0·937$	$\frac{160·2}{174·9} = 0·916$	$\frac{152·0}{163·8} = 0·928$	$\frac{104·4}{113·8} = 0·918$	$\frac{96·1}{102·9} = 0·934$	$\frac{31·15}{34·45} = 0·904$	$\frac{29·34}{31·90} = 0·920$
$Na^{\cdot}$	$\frac{111·6}{121·0} = 0·922$ (KJ)	$< 0·30$	$\frac{174}{187} = 0·931$ (KJ)	$\frac{121·7}{147·5} = 0·825$	$\frac{89·7}{97·0} = 0·925$	$\frac{85·5}{94·7} = 0·903$	(unlöslich)	$\frac{5·10}{32} = 0·16$
$N(C_2H_5)_2H_2^{\cdot}$ . .	$\frac{16·7}{97·2} = 0·17$	$\frac{65·7}{101·2} = 0·649$	$\frac{43·0}{183·5} = 0·234$	$\frac{142·2}{172·6} = 0·824$	$\frac{97·3}{108} = 0·901$	$\frac{97·5}{106·5} = 0·916$	$\frac{0·76}{38·0} = 0·02$	$\frac{11·6}{35·4} = 0·328$
$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot J$.	$\frac{77·4}{119·4} = 0·648$		$\frac{158·1}{196·0} = 0·807$		**Mittelwert:** $\alpha_{1000} \sim$ **0·92**		—	

Kationen	Lösungsmittel:					
	5. C_6H_5OH; $v = 10000$. $\varepsilon = 11$ (50°)		6. $CH_3CO \cdot C_2H_5$; $v = 5000$. $\varepsilon = 18$ (25°)		7. H_2O; $v = 128$. $\varepsilon = 79$ ($t = 25°$)	
	Cl'	Pi'	Cl'	Pi'	Cl'	Pi'
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	$\frac{14·05}{17·8} = 0·789$	$\frac{14·9}{17·1} = 0·871$	$\frac{114·4}{140·7} = 0·813$	$\frac{128·3}{142·8} = 0·899$	$\frac{101·4}{109·4} = 0·927$	$\frac{48·5}{53·0} = 0·915$ (18°)
$Na^{\cdot}$	$\frac{6·5}{15·3} = 0·425$ (NaJ)	$\frac{1·63}{13·4} = 0·122$	$\frac{129·6}{148} = 0·876$ (KJ)	$\frac{89·5}{124} = 0·722$	$\frac{120·0}{127·8} = 0·939$	$\frac{74·8}{81·3} = 0·921$
$N(C_2H_5)_2H_2^{\cdot}$ . .	$\frac{6·15}{18·8} = 0·327$	$\frac{8·9}{18·3} = 0·486$	$\frac{9·8}{142} = 0·069$	$\frac{95·2}{144} = 0·661$	$\frac{105·5}{113·7} = 0·928$	0·92
$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot J$.	—		$\frac{70·5}{159} = 0·443$		**Mittelwert:** $\alpha_{128} \sim$ **0·93**	

der Horizontalreihe: Die α-Werte sind praktisch gleichgross, die Salze $N(C_2H_5)_4 \cdot Cl$ und $N(C_2H_5)_4 \cdot Pi$ sind also in den vier Lösungsmitteln gleichstark. Man prüfe dann das Verhalten aller tabellierten Salze in Methylalkohol (3) und Wasser (7): Auf Grund der α-Werte für die sieben Salze muss man diese wiederum als gleichstark ansprechen. Durchmustert man aber jetzt die Vertikalreihen der Lösungsmittel 1, 2, 4 bzw. 5 und 6, so findet man — sogar bei Verdünnungen von $v \geqslant 5000$ bis 10000 Liter — eine Vermannigfältigung der Dissoziationsgrade, welche diese gleichstarken Elektrolyte bis zur Unkenntlichkeit differenziert: Die α-Werte liegen nun zwischen den Extremen $\alpha_{1000} = 0{\cdot}935$ und $0{\cdot}020$. Es können daher nicht die einzelnen Anionen und Kationen dieser Salze an sich die Ursache für jene enorme Streuung der α-Werte sein, sondern die Salzmolekeln als Ganzes einerseits, und die Molekeln des Lösungsmittels andererseits, müssen noch eine spezifisch-chemische Wechselwirkung aufeinander ausüben. Die letztere tritt am wenigsten in Erscheinung bei den Salzen der tetraalkylierten Ammoniumbasen, hier ist infolge des chemischen Baues der Salzmolekeln die Lockerung der Ionen bereits soweit vorgebildet, dass die individuelle Natur des Solvens keinen nennenswerten chemischen Einfluss ausübt, sondern dass wesentlich nur die DK ε bestimmend auf die elektrostatische Anziehung und auf den α-Wert wirkt. Das andere Extrem stellen die partiell alkylierten Ammoniumsalze, insbesondere die Chloride dar, die auf Grund ihrer Dissoziationstendenz in den hydroxylfreien Lösungsmitteln (z. B. Nitro-, Cyan- und Ketoverbindungen) zu den Halbelektrolyten gezählt werden können, welche gegenüber den Ionisierungsmitteln sich chemisch selektiv verhalten.

V. In konsequenter Weiterführung des Bildes von der Dissoziation einzelner Salzmolekeln, gemäss der Reaktionsgleichung $MX \rightleftarrows M' + X'$, war dann, unter der Annahme der unvollständigen und mit der Verdünnung fortschreitenden Ionenspaltung, die Anwendbarkeit und Gültigkeitsgrenze des Verdünnungsgesetzes Ostwalds $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ zu untersuchen. Es zeigte sich, dass, in Abhängigkeit von dem chemischen Charakter und der Grösse der DK des Lösungsmittels, 1. sogar die typischen, aus elementaren Ionen aufgebauten Alkalisalze $NaCl$, KCl, NaJ und KJ sich dem Verhalten der unvollständig dissoziierten Elektrolyte einfügen (vgl. Tabelle 3, 4, 6, 8 und 9), wobei als Lösungsmittel hydroxylhaltige Stoffe mit $\varepsilon \gtreqless 15$

dienten; 2. typische starke Alkalipikrate und -perchlorate (Tabelle 10 bis 13) sogar in Lösungsmitteln mit grosser DK ($\varepsilon = 39$ bzw. 34·5) dem Dissoziationsschema der unvollständig dissoziierenden schwachen Elektrolyte gehorchen (vgl. Tabelle 18, 19 und 26); 3. starke ternäre, bi-univalente Salze, z. B. Bariumperchlorat und Cadmiumpikrat (Tabelle 7 und 30) eine stufenweise Dissoziation mittelstarker Elektrolyte, in Analogie mit organischen Bicarbonsäuren, aufweisen; 4. die starken Salze der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen in Nitromethan ($\varepsilon = 39$), Nitrobenzol $\varepsilon = 34·5$ und Methyläthylketon ($\varepsilon = 18$), aber auch die Salze des Tetraalkylammoniums in hydroxylhaltigen Medien mit niedriger DK ($\varepsilon \lesssim 15$) sich wie unvollständig dissoziierte Elektrolyte verhalten und 5. typisch homöopolare (organische) Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. in Hydrazin und Schwefeldioxyd, den Übergang zu heteropolaren Stoffen erleiden bzw. sich wie unvollständig dissoziierende Elektrolyte verhalten können. Wir gelangen demnach von zwei Seiten zu diesen unvollständig dissoziierenden Elektrolyten: einerseits durch Auflösen der typisch heteropolaren Stoffe mit Ionengitterstruktur in Lösungsmitteln mit niedriger DK, andererseits durch Auflösen typisch homöopolarer Verbindungen mit Molekülgittern in Lösungsmitteln, die chemisch spezifisch (durch sogenannte basische oder saure Eigenschaften) den gelösten Nichtelektrolyten beeinflussen und meist höhere DK besitzen. Zwischen diesen beiden Extremfällen bewegen sich die ungezählten Scharen der „Elektrolyte“.

VI. In ihrer Gesamtheit sollen die mitgeteilten Messungen ein weiteres Tatsachenmaterial zu dem grossen Fragenkomplex über „Elektrolyte in Lösungen“ beisteuern, indem sie einesteils das Gebiet der sogenannten starken Elektrolyte, andernteils dasjenige der Ionisierungsmittel erweitern. Wie es bereits in der I. Abhandlung ausgeführt wurde, folgt auch aus den neuen Messungsergebnissen die Notwendigkeit einer Umbildung der Begriffe „starke Elektrolyte“, „verdünnte Lösungen“ und „Anomalie der starken Elektrolyte“. Wenn es möglich ist, durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel typische „starke“ Salze (z. B. *NaCl*, *KJ* usw.) in „schwache“ Elektrolyte umzuwandeln und die „Anomalien“ zu beseitigen, indem diese Salze nunmehr in weiten Verdünnungen (bis zu $v = 20000$ bis 50000 Liter) eine unvollständige elektrolytische Dissoziation gemäss dem Massenwirkungsgesetz aufweisen, dann kann ebenso von einer Anomalie jener Lösungsmittel (z. B. von Wasser und wasserähnlichen Medien)

gesprochen werden, in welchen das Massenwirkungsgesetz versagt. Statt der auf Wasser als Lösungsmittelprototyp aufgebauten Elektrochemie liesse sich solch ein wasserunähnliches Solvens (mit relativ niedriger DK) zum Ausgangspunkt wählen, da in diesem Fall der Geltungsbereich des Massenwirkungsgesetzes wesentlich erweitert, die Zahl und Art der Elektrolyte (durch Hereinbeziehung der in Wasser unlöslichen oder zersetzbaren Verbindungen) ganz bedeutend erhöht und die Vereinheitlichung der typischen Salze mit den Halb- bzw. Nichtelektrolyten (z. B. vom Typus $(R)_3CCl$) ermöglicht werden würde. Wenn das Salz $NaCl$ im Dampfzustand ebenso aus Einzelmolekeln besteht, wie etwa der Nichtelektrolyt Triarylmethylchlorid, so ist es theoretisch denkbar, dass beide Arten von Gasmolekeln beim Eintritt in ein geeignetes Solvens zuerst ein Gleichgewicht zwischen nichtsolvatisierten und solvatisierten Molekeln geben, die nun weiterhin einer mehr oder weniger erheblichen Ionendissoziation unterliegen.

Rostock, Physiko-chemisches Institut der Universität.
Juli 1932.

Zur Theorie der Diffusion.

Von

B. Bružs.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 7. 32.)

1. Definitionen. 2. Ableitung einer Gleichung für den Diffusionskoeffizienten. 3. Bewegungsgleichungen und „kinetische" Gleichung für den HITTORF-Koeffizienten. 4. Inverser SORET-Effekt, Rolle der Gravitation, retrograde Diffusion.

In der vorliegenden Arbeit soll die Anwendungsmöglichkeit eines in zwei früheren Arbeiten[1]) als fruchtbar erwiesenen Prinzips auf das Problem der Hydrodiffusion gezeigt werden. Wir erhalten für den Diffusionskoeffizienten eine generelle Gleichung (12), die im Spezialfall einer verdünnten Lösung sich mit der bekannten Gleichung von NERNST deckt.

Bei derselben Gelegenheit soll auf bestimmte Mängel der sogenannten Bewegungsgleichungen hingewiesen und ein Vorschlag gemacht werden, diese Gleichungen zu modifizieren. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß dieser Vorschlag in keinem direkten Zusammenhang mit dem eingangs erwähnten Prinzip steht.

1. Definitionen. Der Diffusionskoeffizient (d) wird durch das erste (bzw. zweite) FICKsche Gesetz [Gleichung (1) bzw. (6)] definiert und hat die Dimension cm^2/sec. Er gibt die Menge des Stoffs an, die in der Zeiteinheit die Einheit eines fixierten Querschnitts durchwandert, wenn in der zum Querschnitt senkrechten Wanderungsrichtung die Einheit des Konzentrationsgefälls herrscht.

NERNST[2]) hat hervorgehoben, dass der reziproke Wert von d ein Mass des Reibungswiderstands (K) vorstellt, d. h. der Kraft die einem Mol Stoff die Geschwindigkeitseinheit erteilt. Für verdünnte Lösungen darf ein konzentrationsunabhängiger Proportionalitätsfaktor angenommen werden und man hat dann

$$K = \frac{RT}{d} = \frac{1}{w},$$

wo w in cm/sec : Dyn/Mol die absolute Beweglichkeit des gelösten Stoffs darstellt. Der so definierte Diffusionskoeffizient (desgleichen w)

---

[1]) Zur Theorie des LUDWIG-SORET-Effekts (Z. physikal. Ch. (A) **157**, 422. 1931). Zur Theorie der Konzentrationspolarisation (Z. physikal. Ch. (A) **161**, 83. 1932).
[2]) W. NERNST, Z. physikal. Ch. **2**, 613. 1888.

bezieht sich zwar auf eine bestimmte Komponente der Lösung, stellt aber eine ausgesprochen konstitutive Eigenschaft der Lösung dar, d. h. zugleich eine Eigenschaft der zweiten Komponente. Er unterscheidet sich von den in den früheren Arbeiten behandelten Soret- und Hittorf-Koeffizienten (σ und χ) dadurch, dass er nicht die Eigenschaften eines partiellen Konzentrationskoeffizienten besitzt. Es lässt sich also der Diffusionskoeffizient der zweiten Komponente (z. B. des Lösungsmittels d_1) nicht ohne weiteres aus dem Diffusionskoeffizienten des gelösten Stoffs (d_2) und dessen Molenbruch (N_2) berechnen.

Da zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff kein prinzipieller Unterschied besteht, und da die Existenz eines Konzentrationsgradienten des gelösten Stoffs zugleich die Existenz eines solchen für das Lösungsmittel bedeutet, ist es ohne weiteres verständlich, dass das Lösungsmittel im allgemeinen in der dem gelösten Stoff entgegengesetzten Richtung gleichzeitig mit dem gelösten Stoff diffundiert, und dass die Menge des diffundierenden Lösungsmittels mit der Menge des diffundierenden gelösten Stoffs automatisch bestimmt sein muss.

Da bei der freien Diffusion, durch einen beliebigen Querschnitt, die Stoffe nach den hydrostatischen Gesetzen nur so wandern können, dass keine Volumenverschiebung durch den Querschnitt stattfindet, so liesse sich das Verhältnis zwischen d_1 und d_2 leicht bestimmen, wenn das Ficksche Gesetz auf beide Komponenten anwendbar wäre. Nach dem ersten Fickschen Gesetz wandert durch den Querschnitt

$$y_2 = -d_2 \cdot \frac{dc_2}{dx} \tag{1}$$

Mol gelösten Stoffs, zugleich, wenn man das Gesetz auch auf das Lösungsmittel anwendet: $y_1 = -d_1 \frac{dc_1}{dx}$ Mol Lösungsmittel. Wegen der hydrostatischen Gesetze haben wir noch die Bedingung $y_1 \overline{V}_1 = -y_2 \overline{V}_2$, wo $\overline{V}$ die partiellen molaren Volumina sind. Aus den drei Gleichungen folgt durch Elimination von y_1 und y_2

$$-\frac{d_1}{d_2} = \frac{\overline{V}_2 dc_2}{\overline{V}_1 dc_1}. \tag{2}$$

Da in einem kleinen Konzentrationsgebiet die Dichte der Lösung $D = m_1 c_1 + m_2 c_2$ konstant ist, so ist $m_1 dc_1 = -m_2 dc_2$, wo m die Molekulargewichte der Komponenten sind. Hierdurch nimmt 2 die einfache Form an:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\overline{V}_2 m_1}{\overline{V}_1 m_2} = \frac{\overline{D}_1}{\overline{D}_2}, \tag{2a}$$

d. h. die Diffusionskoeffizienten der beiden Komponenten sollten sich bei allgemeiner Gültigkeit des FICKschen Gesetzes wie ihre partiellen Dichten ($\overline{D}$) verhalten.

Es ist aber eine anerkannte Tatsache, dass das FICKsche Gesetz nur für verdünnte Lösungen Gültigkeit beanspruchen kann, also auf das Lösungsmittel nicht anzuwenden ist. NERNST hat schon 1888 darauf hingewiesen, dass man in (1) den Konzentrationsgradienten durch den Gradienten des osmotischen Druckes ersetzen sollte, um die Gültigkeit des Gesetzes auf beliebige Konzentrationen auszudehnen. Wir nehmen diesen wichtigen Gedankengang auf.

Der Diffusionsprozess wird von zwei Grössen bestimmt; die erste ist die schon erwähnte rein kinetische absolute Beweglichkeit (w) der Komponente, die zweite ist eine rein thermodynamische Grösse und stellt den die Diffusion bedingenden Druck dar. Die Realität dieses Druckes folgt, wie wir weiter sehen werden, aus dem osmotischen Effekt. Im Falle von verdünnten Lösungen ist es der VAN 'T HOFFsche osmotische Druck, der aber nur solange thermodynamisch vorteilhaft zu benutzen ist, als man den auf der anderen Komponente lastenden Druck vernachlässigen darf. Unsere Betrachtungen sollen für beliebige Konzentrationen gelten, und wir wollen darum beide osmotischen Drucke berücksichtigen und als Mass der Konzentration den Molenbruch (N) wählen. Wenn Verwechselungen möglich sind, wollen wir diese Drucke Penetrationsdrucke (Π_i) nennen. Der durch die Konzentration (c) dividierte osmotische Druck wird für verdünnte Lösungen bekanntlich als konstant ($= RT$) angesehen; wir werden die Konzentrationsabhängigkeit berücksichtigen müssen und wollen den für die bequeme Behandlung des Problems grundlegenden osmotischen Effekt durch den „PFEFFER-Koeffizienten" π

$$\frac{1}{{}_i\pi_i} = N_i \frac{dP}{dN_i} = \frac{dP}{d \ln N_i} \tag{3}$$

definieren. $\frac{1}{\pi}$ hat die Dimension eines Druckes und dP gibt die Druckdifferenz an, die an zwei, nur für die gewählte Komponente (i) undurchlässigen, Membranen herrscht, an denen die Konzentration dieser Komponente sich um $d \ln N$ unterscheidet. Zur eindeutigen Kennzeichnung von π muss nicht nur angegeben werden auf welche Komponente N sich bezieht, sondern auch für welche Komponente die Membran durchlässig ist (Zeichen i vor π).

Unter den oben gemachten Voraussetzungen erhält man durch Anwendung der Mechanik ein allgemein gültiges Diffusionsgesetz. Man

muss, um die in molaren Grössen ausgedrückte und in manchen Fällen direkt bestimmbare Beweglichkeit (w) beizubehalten, letztere mit dem auf der Komponente lastenden Teildruck (Π_i) multiplizieren. Da der Totaldruck sich proportional dem von den Komponenten eingenommenen Teilvolumen $\left(\frac{N_i V_i}{V}\right)$ in die Teildrucke zerlegt[1]), lautet dann das Diffusionsgesetz (für den gelösten Stoff):

$$y_2 = -w_2 \frac{d\Pi_2}{dx} = -w_2 \frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} \cdot \frac{dP_2}{dx} \tag{4}$$

und mit vertauschten Subskripten für das Lösungsmittel.

Durch Kombination mit der hydrostatischen Bedingung $-y_1 V_1 = y_2 V_2$ folgt hieraus unter Vorwegnahme von (11):

$$-\frac{w_1}{w_2} = \frac{V_2}{V_1} \tag{5}$$

eine Gleichung, die den oben erwähnten konstitutiven Charakter der Beweglichkeiten klar hervorhebt.

Die vorliegenden und weiteren Betrachtungen soweit nicht ausdrücklich anders festgestellt, beziehen sich auf flüssige binäre Systeme.

Es ist kein Zufall, dass zur Bestimmung von d fast ausschliesslich solche Methoden benutzt werden, die auf dem zweiten Fickschen Gesetz

$$\frac{dc}{dt} = -d \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} \tag{6}$$

beruhen, d. h. auf der Auswertung zeitlich veränderlicher Prozesse. Zur Verwertung des ersten (Berthelot-)Fickschen Gesetzes muss experimentell ein stationärer Zustand geschaffen werden, d. h. ein solcher bei dem das betrachtete System keine zeitliche Veränderung erleidet. Dies ist aber nur in den seltensten Fällen möglich.

Betrachten wir der Einfachheit halber die Diffusion in einem Zylinder, an dessen Enden zwei verschiedene Konzentrationen aufrecht erhalten werden. Das oben angeführte hydrostatische Gesetz kann nun auf zwei in ihrer Konzentration um dN verschiedene Querschnitte angewandt werden, und man erhält dann als Bedingung dafür, dass ein konstanter Diffusionsstrom durch den Zylinder stattfindet:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_2 + \frac{\partial V_2}{\partial N_2} dN_2}{V_1 + \frac{\partial V_1}{\partial N_2} dN_2}.$$

1) Vgl. Anm. 1, S. 37.

Diese Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn die partiellen Volumina konzentrationsunabhängig sind. Ein konkretes Bild dieser Berechnung gewinnt man, wenn man sich vorstellt, dass ausser der gegenseitigen Verschiebung der beiden Komponenten in allen Fällen, wo $\frac{\partial V}{\partial N} \neq 0$, noch eine Bewegung der ganzen Flüssigkeitssäule stattfinden muss. Ein analoger Fall tritt besonders deutlich bei der stationären Elektrolyse auf: das scheinbar stationäre Konzentrationsgefälle zwischen den Elektroden muss wegen Auf- und Abbau der Elektroden sich ständig im Raum verschieben. Im Gegensatz zu einem der Elektrode gegenüber fixierten Querschnitt behält ein im Raum fixierter Querschnitt eine unveränderte Konzentration nicht bei. Bei der Ableitung unserer Gleichung können wir von dieser Erscheinung, die für die Wahl experimenteller Anordnungen wichtig sein kann, absehen.

2. Ableitung einer Gleichung für den Diffusionskoeffizienten. Wir leiten die Gleichung für den Diffusionskoeffizienten der Übersichtlichkeit halber erst auf einem angenäherten Wege ab, um erst dann die genaue Ableitung des Pfeffer-Koeffizienten und des daraus folgenden Diffusionskoeffizienten zu geben.

Wir haben in der Arbeit über Konzentrationspolarisation gesehen, dass man mit unserem Prinzip sich deckende Resultate erhält, wenn man annimmt, dass die Arbeitsleistung eines Konzentrationsgradienten der latenten Wärme der entsprechenden Verdünnung $T \frac{\partial \bar{S}}{\partial N} dN$ $\left(\text{bzw. } T \frac{\partial S}{\partial c} dc\right)$ gleichkommt. Diese Formulierung des Prinzips erlaubt ohne weiteres den Zusammenhang zwischen $\dot{d}$ und den thermodynamischen Eigenschaften der Lösung festzustellen. Nach Berthelot-Fick diffundieren in der Zeiteinheit $-d \cdot \frac{dc}{dx}$ (Mol/cm^2 · sec) Mol gelösten Stoffs durch den Querschnitt. Andererseits berechnet sich auf molekularmechanischem Wege dieselbe Grösse aus der Kraft (nach unserer Theorie $T \frac{d\bar{S}}{dx}$ Dyn/Mol) die auf den gelösten Stoff c (Mole/cm^3) wirkt, durch Multiplikation von Gesamtkraft $\left(c T \frac{d\bar{S}}{dx} \text{ Dyn/cm}^3\right)$ mit der Beweglichkeit w (cm · Mol/sec · Dyn) des gelösten Stoffs:

$$-d \cdot \frac{dc}{dx} = w c T \frac{d\bar{S}}{dx}$$

oder

$$d = -w T \frac{\partial \bar{S}}{\partial \ln c} \cdot \qquad (7)$$

Der reziproke Wert von w stellt den Reibungswiderstand dar. Letzteren können wir aber für verdünnte Elektrolyte ohne weiteres aus den bekannten absoluten Beweglichkeiten der Ionen (u, v) oder aus den entsprechenden Reibungswiderständen $\frac{1}{u}$, $\frac{1}{v}$ durch Addition berechnen

$$K = \frac{1}{w} = \frac{1}{u} + \frac{1}{v} = \frac{u+v}{uv}. \tag{8}$$

Berücksichtigen wir noch, dass für verdünnte Lösungen eines binären Elektrolyten $\frac{\partial \bar{S}}{\partial \ln c} = -2R$ wird, so können wir setzen:

$$d = -\frac{uv}{u+v} \cdot T \frac{\partial \bar{S}}{\partial \ln c} = \left[\frac{2uv}{u+v} RT\right]_{c \to 0}. \tag{9}$$

Man sieht, dass für verdünnte Lösungen unsere Resultate in voller Übereinstimmung mit der oft geprüften Gleichung von Nernst sind.

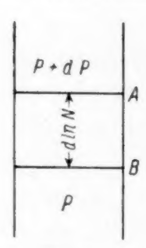


Fig. 1.

Zur genauen Ableitung einer allgemeinen Gleichung für den Diffusionskoeffizienten berechnen wir zuerst den oben definierten Pfeffer-Koeffizienten aus den stationären Zuständen, die sich mit Hilfe des osmotischen Effekts konstruieren lassen. Genauer gesprochen handelt es sich in Fig. 1 um den inversen osmotischen Effekt: die durch eine Druckdifferenz hervorgerufene Konzentrationsdifferenz, was an den Ausführungen natürlich nichts ändert. Ein Zylinder, der durch zwei nur für die Komponente 1 durchlässige Membranen A und B in drei Teile geteilt ist, sei durchweg mit der gleichen Lösung gefüllt. Üben wir nun auf den oberen Teil des Zylinders einen gleichmässigen Druck P aus, so wird sich wegen der Semipermeabilität der (undeformierbaren) Membran der Druck nur auf die Komponente 1 dynamisch auswirken, indem letztere aus dem oberen Teil des Zylinders durch A und B in den unteren Teil wandern wird. Zwischen A und B wird sich ein Konzentrationsgefälle ausbilden.

Zur Lösung des Problems brauchen wir keine Einzelheiten des stationären Zustands zu kennen, doch sei bemerkt, dass an den Wänden eine Art neutrale Peltier-Wärme auftreten dürfte und offenbar werden die Konzentrationen an beiden Seiten einer Membran nicht gleich sein (vgl. elektrisches Einzelpotential).

Der stationäre Zustand, der sich mit der Zeit einstellt, lässt sich offenbar leicht mit Hilfe unserer Bedingung für stationäre Zustände lösen. Beim Durchgang eines Mols der Komponente 1 ist die zwischen

A und B vom stationären System aufgenommene Wärme nach unserem Postulat gleich der latenten Wärme $Td\varDelta S$:

$$T\frac{\partial \bar S_1}{\partial \ln N_1}\,d\ln N_1 + T\frac{\partial \varDelta \bar S_1}{\partial P}\,dP,$$

andererseits wissen wir, dass der Übergang eines Mols der Komponente 1 vom Druck $P+dP$ auf den Druck P mit dem Energieverlust

$$-d\bar H_1 = -\frac{\partial(\bar F_1 + T\bar S_1)}{\partial P}\,dP \cong -\bar V_1\,dP$$

verbunden ist, der der oben berechneten latenten Wärme gleich sein muss.

Hieraus folgt:

$$\frac{1}{{}_i\pi_1} = \frac{dP}{d\ln N_1} = -\frac{T\dfrac{\partial \bar S_1}{\partial \ln N_1}}{\dfrac{\partial \bar H_1}{\partial P}} \cong -\frac{T\dfrac{\partial \bar S_1}{\partial \ln N_1}}{\bar V_1} = \left[\frac{RT}{\bar V_1}\right]_{N\to 0}. \qquad (10)$$

$\bar H$ ist der partielle molare Energieinhalt der Komponente. Die letzte Annäherung wird dadurch gerechtfertigt, dass die Druckabhängigkeit der Entropie (mal T) im Vergleich zu der Druckabhängigkeit der freien Energie $\left(\frac{\partial F}{\partial P} = \bar V\right)$ für Flüssigkeiten vernachlässigt werden kann.

${}_i\pi$ hat ebenso wie σ und χ die Eigenschaft der partiellen Konzentrationskoeffizienten: $N_1\pi_1 + N_2\pi_2 = 0$; man muss nur berücksichtigen, dass $\bar S$ und $\bar V$ (bzw. $\bar H$) im Gegensatz zu N nur von der Wahl der Membran abhängen[1]).

Aus (10) findet man leicht für verdünnte Lösungen das Postulat der VAN 'T HOFFschen osmotischen Theorie bestätigt:

$$\left[d\Pi_2 = \frac{N_2 \bar V_2}{V}\,dP_2 = RT\,dc_2\right]_{c\to 0}.$$

Kombiniert man (10) mit (4), so folgt als Diffusionsgesetz (Penetrationsgesetz):

$$y_i = w_i\frac{N_i}{V}\cdot T\frac{\partial \bar S_i}{\partial \ln N_i}\cdot\frac{d\ln N_i}{dx} = -p_i\frac{d\ln N_i}{dx}. \qquad (11)$$

---

[1]) Um Missverständnissen vorzubeugen, sei hier die Definitionsgleichung des Penetrationsdruckes gegeben:

$$d\Pi_i = \frac{N_i \bar V_i}{V}\,dP_i = -\frac{1}{V}\,T\frac{\partial \bar S_i}{\partial \ln N_i}\,dN_i = \left[-T\frac{\partial \bar S_i}{\partial \ln N_i}\,dc_i\right]. \qquad (10\,a)$$

Hieraus folgt (Integrationskonstante Null), dass die auf beiden Komponenten lastenden Drucke gleich sein müssen, denn $d\Pi_1 = d\Pi_2$ (NEWTONS drittes Gesetz).

Für den Diffusionskoeffizienten gilt dann wegen $N = Vc$:

$$d = p\frac{d\ln N}{c\,d\ln c} = -wT\frac{\partial S}{\partial\ln N}\cdot\frac{d\ln N}{d\ln c} = [\nu w R T]_{N\to 0} \tag{12}$$

mit ν als Zahl der Ionen, in die das Salz sich spaltet. Berücksichtigt man noch (8), so ist für verdünnte Lösungen völlige Übereinstimmung mit NERNST vorhanden. p (der Penetrationskoeffizient) hat die Dimension Mol/cm · sec.

Wenn man (1) und (11) mit den analogen Gesetzen (Wärmeleitung, OHMsches Gesetz) vergleicht, so fällt es auf, dass nach der letzten Gleichung $d\ln N$ und nicht dc die Eigenschaften eines Potentials zuzuschreiben sind.

Da für nicht zu grosse Konzentrationsunterschiede $\frac{d\ln N}{dE} = \chi$ als konstant angesehen werden darf, geht der räumliche Abfall des Potentials $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ parallel mit $\frac{d\ln N}{dx}$. Andererseits folgt aus dem Diffusionsgesetz (11), dass unter denselben Bedingungen $\frac{d\ln N}{dx}$ $\left(\text{und nicht } \frac{dN}{dx} \text{ oder } \frac{dc}{dx}\right)$ konstant ist. Folglich ist das elektrische Potential und der Logarithmus des Molenbruchs über nicht zu grosse Konzentrationsintervalle (für beliebige Konzentrationsgebiete) eine lineare Funktion des Raums.

3. **Bewegungsgleichungen und „kinetische Gleichung" für den HITTORF-Koeffizienten.** NERNST hat gezeigt, wie das Problem der Konzentrationspolarisation mit Hilfe der KOHLRAUSCHschen absoluten Beweglichkeiten der Ionen anschaulich gelöst werden kann, wenn man im Besitz einer Diffusionsgleichung ist. Er löst die Aufgabe durch die wichtigen Bewegungsgleichungen, die Grenzbedingungen für die an der Leitung beteiligten Ionen stellen. Die von PLANCK[1]) verallgemeinerten Gleichungen beschränken sich, wegen Benutzung des VAN 'T HOFFschen osmotischen Druckes, auf verdünnte Lösungen und haben noch den gelegentlich schon bemerkten Nachteil[2]), dass sie die Beweglichkeiten der elektrisch getriebenen Ionen mit der Beweglichkeit der diffundierenden Ionen gleichsetzen. Wir haben zwar die Ansicht geteilt, dass der Reibungswiderstand in beiden Fällen gleich ist, halten es aber wegen des verschiedenen Charakters der Bewegung, unabhängige Wanderung in einem Fall und gebundene Bewegung im anderen, nicht für möglich die Beweglichkeiten gleichzusetzen, weil die angelegten Kräfte (elektrische und osmotische) sich

1) M. PLANCK, Wied. Ann. **39**, 161. 1890. 2) G. S. HARTLEY, Phil. Mag. (7) **12**, 473. 1931.

verschieden auswirken. Durch Benutzung des oben aufgestellten allgemeinen Diffusionsgesetzes erhalten wir als Bewegungsgleichung für das an der Elektrode nicht betätigte Anion eines binären Salzes:

$$w\cdot\frac{N}{V}T\frac{\partial \bar{S}}{\partial\ln N}\cdot\frac{d\ln N}{dx}+\frac{t_-}{\varrho\mathfrak{F}}\frac{dE}{dx}=0,$$

wo ϱ den spezifischen Widerstand der Lösung (Ohm · cm) und t_- und z_- die Überführungszahl und Wertigkeit des Anions darstellen. Durch Division mit $c=N:V$ folgt unter Einführung der absoluten Beweglichkeiten:

$$wT\frac{\partial S}{d\ln N}\cdot\frac{d\ln N}{dx}+z_-v\mathfrak{F}\frac{dE}{dx}=0 \tag{13a}$$

und für das an der Elektrode sich umsetzende Kation:

$$wT\frac{\partial S}{\partial\ln N}\cdot\frac{d\ln N}{dx}+z_+u\mathfrak{F}\frac{dE}{dx}=\frac{i}{\mathfrak{F}qc}, \tag{13b}$$

wo $\frac{i}{q}$ die Stromdichte angibt. Diese Bewegungsgleichungen haben den ausgesprochenen Vorzug, dass in ihnen der Umstand klar zum Ausdruck kommt, dass die diffundierenden Mengen von Anion und Kation gleich sind. Durch Substraktion der beiden Gleichungen ersieht man, dass für unsere Gleichungen das Ohmsche Gesetz erfüllt ist, was damit zu erklären ist, dass dE sich nur auf das Potentialgefälle innerhalb der Lösung bezieht. Durch Elimination von dx erhält man aus (13a) bzw. (13b) die Gleichung für das Flüssigkeitspotential

$$dE_{fl}=-\frac{w}{z_-v\mathfrak{F}}\cdot T\frac{\partial \bar{S}}{\partial\ln N}\,d\ln N=\left[2t_+\frac{RT}{z_-\mathfrak{F}}\cdot d\ln c\right]_{N\to 0}. \tag{14a}$$

Wenn man hierzu die EMK der Elektroden

$$dE_e^k=\frac{1}{z_+\mathfrak{F}}\cdot\frac{\partial \bar{F}}{\partial\ln N}\,d\ln N \tag{15}$$

addiert, erhält man für die Klemmenspannung (Elektrode erster Art):

$$dE=\frac{1}{z_+\mathfrak{F}}\left(\frac{\partial F}{\partial\ln N}+\frac{w}{v}T\frac{\partial \bar{S}}{\partial\ln N}\right)d\ln N=\left[2t_-\cdot\frac{RT}{z_+\mathfrak{F}}\cdot d\ln c\right]_{N\to 0}. \tag{16a}$$

Ganz analog erhält man für Elektroden zweiter Art

$$dE=\frac{1}{z_-\mathfrak{F}}\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial\ln N}+\frac{w}{u}\cdot T\frac{\partial \bar{S}}{\partial\ln N}\right)d\ln N=\left[+2t_+\frac{RT}{z_-\mathfrak{F}}d\ln c\right]_{N\to 0}. \tag{16b}$$

Wie man aus den beiden letzten in eckige Klammern gesetzten Ausdrücken sieht, stimmt das Resultat für verdünnte Lösungen mit der Nernstschen Theorie vollkommen überein. Was das zur Zeit

experimentell nicht messbare Flüssigkeitspotential selbst (14a) anbetrifft, so gibt unsere Theorie das Resultat, dass das Flüssigkeitspotential nicht nur von $d \ln N$ sondern auch von der Elektrode abhängt, denn für Elektroden zweiter Art erhalten wir

$$\left[dE_{fl} = 2t_- \frac{RT}{z_+ \mathfrak{F}} d \ln c\right]_{N \to 0}. \tag{14b}$$

Wir halten diesen Befund für sehr plausibel.

In der vorhergehenden Arbeit über Konzentrationspolarisation haben wir den für die Erscheinungen der Konzentrationspolarisation und der Konzentrationsketten grundlegenden HITTORF-Effekt durch den HITTORF-Koeffizienten $\chi = \frac{d \ln N}{d E}$ definiert. Berechnet man diesen aus Gleichung (16) und setzt ihn dem auf thermodynamischem Wege berechneten [loc. cit. (5a)] gleich, so folgt für die Beweglichkeit des Salzes:

$$w = -\frac{2\frac{\partial F}{\partial \ln N} + T\frac{\partial S}{\partial \ln N}}{T\frac{\partial S}{\partial \ln N}} \cdot \frac{uv}{u+v} = \left[\frac{uv}{u+v}\right]_{N \to 0}. \tag{17}$$

Man ersieht hieraus, dass die drei Resultate: thermodynamische und kinetische HITTORF-Koeffizienten und Diffusionskoeffizienten unter sich ein widerspruchsloses Ganzes bilden. Damit glauben wir zugleich die in der vorhergehenden Arbeit versprochene molekularmechanische Bekräftigung von Gleichung (5a) (loc. cit.) gegeben zu haben.

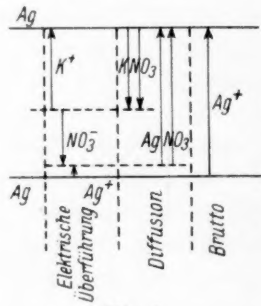


Fig. 2.

Die von uns vorgeschlagenen Bewegungsgleichungen erlauben eine leichte und übersichtliche Lösung recht komplizierter Probleme besonders mit graphischen Hilfsmitteln. Aus Fig. 2 z. B. ersieht man leicht die Rolle des Leitsalzes. Durch Diffusion (d. h. durch HITTORF-Effekt) muss allgemein der ganze Anteil an elektrischer Leitung, den die an den Elektroden sich nicht betätigenden Ionen tragen, ersetzt werden. In unserem Falle ist der Reststrom hauptsächlich bedingt durch Diffusion von $AgNO_3$ d. h. in (13b) wird $\frac{dE}{dx}$ klein und $\frac{d \ln N}{dx}$ gross gehalten.

Durch Addition von (13a) und (13b) erhält man die Gleichungen

$$\frac{N_2}{V} w T \frac{\partial S}{\partial \ln N} \cdot \frac{d \ln N}{dx} = t_- \frac{i}{\mathfrak{F} q} = y_2,$$

aus denen man sieht, erstens, dass über nicht zu grosse Konzentrationsgebiete der Logarithmus des Molenbruchs (und auch der Konzentration) eine lineare Funktion des Raums ist und zweitens, dass bei der stationären Elektrolyse der Strom proportional der diffundierenden Salzmenge (y_2) ist.

4. Inverser Soret-Effekt, Rolle der Gravitation, retrograde Diffusion. Die in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Prozesse bezogen sich auf isotherme Systeme. Die experimentellen Hilfsmittel, die dabei anzuwenden wären, sind gutleitende Wände und kleine absolute Gradienten (vgl. Abschn. 1 der Arbeit über Konzentrationspolarisation). Man steht vor einer ganz anderen Frage, wenn wärmeisolierende Wände angenommen werden.

Wereide[1]) spricht in diesem Falle von Soret-Diffusion. Es handelt sich dabei um den inversen Soret-Effekt in einer verwickelten Form. Durch Aufrechterhalten zweier verschiedener Konzentrationen an den Enden eines wärmeisolierenden Zylinders entstehen in dem Zylinder Temperaturgradienten. Diese Temperaturgradienten werden offenbar dadurch bedingt, dass der Wärmeinhalt der sich mischenden Lösungen von dem Wärmeinhalt der entstehenden Lösung verschieden ist. Durch den Zylinder wandern, einen Verdünnungsprozess durchmachend, in entgegengesetzten Richtungen die beiden Komponenten der Lösung. Theoretisch lässt sich die Umkehrung des Soret-Effekts erreichen, wenn in der „Brücke" das Entstehen eines Konzentrationsgradienten verhindert wird.

Unser Postulat lässt sich dann auf den entstehenden stationären Zustand anwenden. Betrachten wir die Brückenende mit den Konzentrationen N und $N+dN$ und den Temperaturen T und $T+dT$. Die latente Wärme $\left(T\frac{\partial S}{\partial N}\right)$ des stattfindenden Prozesses, nämlich der Verdünnung, unterscheidet sich an ihnen um

$$\left(T\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}dN + T\frac{\partial^2 S}{\partial N\,\partial T}dT + \frac{\partial S}{dT}dT\right)\Delta n.$$

Hier ist $\Delta n = \frac{1}{2}\,dN$ der Konzentrationssprung an der Membran.

Dieses ist aber nach unserem Postulat die mit der Umgebung ausgetauschte Energie. Da die Wände wärmeisolierend sind, muss der

[1]) Th. Wereide, Ann. Physique (9) 2, 67. 1914.

Ausdruck Null sein. Hieraus folgt das schon für den direkten LUDWIG-SORET-Effekt gefundene Resultat:

$$\chi = \frac{d \ln N}{d T} = -\frac{1}{N} \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial N \, \partial T} + \frac{1}{T} \frac{\partial S}{\partial N}}{\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}} = \left[-\frac{1}{R T} \frac{\partial (C_p + S)}{\partial \ln N} \right]_{N \to 0}. \quad (18)$$

Ähnlich liegen die Sachen bei speziellen Fällen des inversen SORET-Effekts (z. B. Abschn. 6 der Arbeit über den LUDWIG-SORET-Effekt), wo das Anlegen eines Konzentrationsgradienten an zwei semipermeable Membranen das freiwillige Entstehen eines Temperaturgradienten hervorruft, wenn die Wände wärmeisolierend sind (Fig. 3). Die leicht aufzustellende Energiebilanz nach unserer Theorie ergibt dasselbe Resultat (18) mit dem Unterschiede, dass $\bar{S}$ und $\bar{C}$ anstelle von S und C treten[1]).

N + d N

dT

N

Fig. 3.

In allen vorhergehenden Überlegungen wird stillschweigend die Abwesenheit eines Gravitationsfeldes angenommen. Letzteres lässt sich aber in der Praxis nicht vermeiden. Es darf allgemein angenommen werden (auch bei den längsten experimentell noch zugänglichen Zylindern), dass der Gravitationseffekt von unvergleichlich kleinerer Grössenordnung ist, als die besprochenen Effekte, und darum vernachlässigt werden darf. Man braucht nur darauf zu achten, dass die Teile der Apparatur mit kleinerer Dichte nach oben zustehen kommen, um Konvektionserscheinungen zu vermeiden.

Im Falle von ternären Lösungen kommt noch der sogenannte Effekt der retrograden Diffusion hinzu. Die Lösung des Problems macht keine prinzipiellen Schwierigkeiten, soll aber wegen verwickelter Verhältnisse unabhängig behandelt werden.

Zusammenfassung.

Der VAN 'T HOFFsche Begriff des osmotischen Druckes wird so verallgemeinert, dass er auf Lösungen beliebiger Konzentration angewandt werden kann.

1) In der Arbeit über den LUDWIG-SORET-Effekt ist dieses Resultat in der Bilanz (8) = — (8a) enthalten, doch ist durch einen Rechenfehler (aus der Bilanz folgt Konstanz von $T \frac{\partial \bar{S}}{\partial N}$ und nicht von $\frac{\partial \bar{S}}{\partial N}$) in den Gleichungen für σ das Glied $-\frac{\partial \bar{S}}{\partial N} \Big/ N T \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial N^2}$ fortgefallen. Es ist dies derselbe Rechenfehler, den E. LANGE und TH. HESSE (Z. Elektrochem. 38, 428. 1932) gefunden haben.

Eine thermodynamische Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen (Penetrations-) Druckes (10a) wird mit Hilfe des schon früher aufgestellten Gesetzes der stationären Zustände erhalten.

Daraus folgt durch Anwendung mechanischer Prinzipien direkt der Diffusionskoeffizient (12) und durch Anschluss an einen Vorschlag von NERNST ein allgemein gültiges Diffusionsgesetz (11).

Modifizierte „Bewegungsgleichungen" führen zu „kinetischen" Gleichungen für den HITTORF-Koeffizienten (16) und für Flüssigkeitspotentiale (14).

Der SORET-Koeffizient wird aus dem inversen SORET-Effekt berechnet.

Riga (Lettland), Chemisches Institut der Universität.

Zur Theorie der elektrolytischen Bildung des Natriumpersulfats.

Von

O. Essin und E. Alfimowa.

(Eingegangen am 15. 7. 32.)

Bei der elektrolytischen Bildung des Natriumpersulfats aus der sauren Lösung des Sulfats kompliziert sich der Anodenprozess infolge der Bildung der CAROschen Säure im Elektrolyten. Deren Anionen entladen sich an der Anode, reagieren mit dem Anodensauerstoff, depolarisieren die Anode und rufen die Vergrösserung der Zahl der SO_4''-Ionen, die sich unter Sauerstoffentwicklung entladen, hervor. Infolgedessen verursachen schon die kleinen Konzentrationen der CAROschen Säure relativ grosse Stromverluste. In der vorliegenden Mitteilung wird die Abhängigkeit der Stromausbeute an aktivem Sauerstoff von der Konzentration der SO_4''-, SO_5''- und S_2O_8''-Ionen im Elektrolyten abgeleitet. Die Gleichung stimmt mit den Versuchsergebnissen überein.

Wie für die elektrolytische Bildung des Ammoniumpersulfats[1]) gezeigt wurde, finden auf der Anode bei genügend hohen Stromdichten (≥ 2 Amp./cm²) und Sulfatkonzentrationen ($\simeq 8$ Gramm äquiv./Liter) nur zwei Elektrodenprozesse statt:

$$2\,SO_4'' - 2\,\Theta \rightarrow S_2O_8'' \qquad \text{(a)}$$

$$\left.\begin{array}{l} S_2O_8'' - 2\,\Theta \rightarrow S_2O_7 + {}^1/_2\,O_2 \\ S_2O_7 + H_2O \rightarrow S_2O_8'' + 2\,H^{\cdot} \end{array}\right\} \qquad \text{(b)}$$

und die Stromausbeute A an Persulfat bzw. aktivem Sauerstoff, wird durch die Gleichung:

$$A = \frac{c_4 \cdot 100\%}{c_4 + c_8} = \frac{c_0 - 2\,c_8}{c_0 - c_8}\,100\,\% \qquad (1)$$

bestimmt, in der c_0 die Anfangskonzentration des Sulfats, c_4 und c_8 die Konzentrationen des Sulfats und Persulfats in dem gegebenen Moment der Elektrolyse sind.

E. H. RIESENFELD und A. SOLOWJAN[2]) haben darauf hingewiesen, dass man die Gleichung (1) einfacher, als vorher geschah, ableiten kann, wenn man annimmt, dass die SO_4''- und S_2O_8''-Ionen sich proportional ihren Konzentrationen entladen.

Weiter wurde festgestellt[3]), dass an der Anode, wenn man bei der-

[1]) O. ESSIN, Z. Elektrochem. **32**, 267. 1926. [2]) E. H. RIESENFELD und A. SOLOWJAN, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 405. 1931. [3]) O. ESSIN und E. KRYLOW, Z. Elektrochem. **33**, 107. 1927.

selben Anfangskonzentration des Sulfats die Stromdichte kleiner als 2 Amp./cm² macht, noch ein Prozess stattfindet:

$$\left.\begin{array}{l} SO_4'' - 2\Theta \rightarrow SO_3 + {}^1/_2 O_2 \\ SO_3 + H_2O \rightarrow SO_4'' + 2H^{\cdot} \end{array}\right\}, \qquad \text{(c)}$$

deren Stromausbeute durch die mehr komplizierte Gleichung bestimmt wird:

$$A = \left(\frac{c_4}{c_4 + c_8} - k\right) 100\% = \left(\frac{c_0 - 2c_8}{c_0 - c_8} - k\right) 100\,\%\,. \qquad (2)$$

Die Grösse k, die die Stromverteilung zwischen den Prozessen (a) und (c) anzeigt, ist antibat der Stromdichte, dem Anodenpotential und der Anfangskonzentration des Sulfats. Für gegebene Stromdichte und Anfangskonzentration des Sulfats ist k, wie es die Versuche zeigen, konstant.

Die Bedingungen der elektrolytischen Bildung des Natriumpersulfats sind etwas andere als für das Ammoniumpersulfat. Die geringe Löslichkeit des Natriumsulfats im Vergleich mit der des Ammoniumsulfats vergrössert die Grösse k stark und verkleinert deshalb die Stromausbeute. Die Versuche, die wir im Apparate mit der Quecksilberkathode mit der neutralen, gesättigten Lösung des Natriumsulfats bei 22° C und 4 bis 5 Amp./cm² durchgeführt haben, zeigten, dass die Stromausbeute sogar bei der kleinen Konzentration der S_2O_8''-Ionen ($\simeq$ 0·04 Gramm äquiv./Liter) sehr klein (von 8 bis 16%) ist.

Um die Stromausbeute zu vergrössern, vermehrt man die Konzentration der SO_4''-Ionen durch den Zusatz der freien H_2SO_4 oder durch die Anwendung von Natriumbisulfat statt des neutralen Sulfats als Elektrolyt[1]). Aber die gleichzeitige Vergrösserung der Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen beschleunigt den Prozess der Bildung der Caroschen Säure[2]):

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_5 + H_2SO_4,$$

die die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff, infolge der Reaktion mit dem anodischen Sauerstoff:

$$H_2SO_5 + O \rightarrow H_2SO_4 + O_2,$$

vermindert[3]).

---

[1]) Erich Müller und Schellhaas, Z. Elektrochem. **13**, 260. 1907. F. Skirrow und E. Stein, Trans. Am. electrochem. Soc. **38**, 209. 1920. [2]) Elbs und Schönherr, Z. Elektrochem. **1**, 470. 1895. Mugdan, Z. Elektrochem. **9**, 719. 1903. Taguri, Gazz. (2) **32**, 383. 1902. Levi und Migliorini, Gazz. (2) **36**, 599. 1906. Green und Masson, J. chem. Soc. London **97**, 2083. 1910. H. Palme, Z. anorg. Ch. **112**, 97. 1920. [3]) Erich Müller und Schellhaas, loc. cit. Anders, Diss., Dresden 1913. H. v. Ferber, Diss., Dresden 1913.

In den Versuchen der Ammoniumpersulfatbildung wurde solche Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen, die in diesem Falle nur durch die Prozesse (b) und (c) entstanden, da der Anfangselektrolyt neutral war, durch die ununterbrochene Zugabe der entsprechenden Menge des NH_4OH verhindert. Bei der elektrolytischen Bildung des Natriumpersulfats hat schon der Anfangselektrolyt genügend grosse $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, um die merkliche Bildung der CAROschen Säure und die mit ihr verbundene Komplizierung des Anodenprozesses zu ermöglichen. Ausser den Prozessen (a), (b) und (c) sind also noch die Vorgänge

$$\left.\begin{array}{l} SO_5'' - 2\Theta \rightarrow SO_4 + {}^1/_2 O_2 \\ SO_4 + H_2O \rightarrow SO_5'' + 2H^{\cdot} \end{array}\right\} \quad \text{(d)}$$

$$H_2SO_5 + O \rightarrow H_2SO_4 + O_2 \quad \text{(e)}$$

zu beachten.

Wenn wir die Konzentrationen der SO_4''-, SO_5'' und S_2O_8''-Ionen durch c_4, c_5 und c_8 bezeichnen, so wird die relative Menge der Elektrizität, die für die Entladung der SO_4'' Ionen dient, ähnlich wie in dem Ammoniumpersulfatbildungsprozesse gleich $\frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8}$ sein. Da aber die SO_4''-Ionen nach zwei Richtungen (a) und (c) sich entladen und man für den Prozess (c) den Stromanteil k braucht, so wird die Stromausbeute an aktiven Sauerstoff gleich

$$A = \left(\frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8} - k\right) 100\,\%$$

sein, wenn der Prozess (e) nicht stattfindet.

Nehmen wir an, dass nur die an der Anode sich entladenden SO_5''-Ionen mit dem Sauerstoff nach dem Schema (e) reagieren, dann wird die Geschwindigkeit (v) des Prozesses (e) proportional der Zahl der Begegnungen des SO_5''-Ion mit den Atomen des Sauerstoffs an der Elektrodenoberfläche sein. Bezeichnen wir die Konzentrationen der SO_5''-Ionen und der Sauerstoffatomen an der Anodenoberfläche durch c_5' und c_0', dann erhalten wir:

$$v = k_2 c_5' \cdot c_0' .$$

Die Verminderung der Stromausbeute, die durch diesen Prozess bedingt ist, wird gleich:

$$\frac{v \cdot F \cdot s}{i} = k_2 \frac{F \cdot s}{i} \cdot c_5' \cdot c_0' \quad (3)$$

wo i die Stromstärke, $F = 96500$ und S die Anodenoberflächengrösse sind.

Da nur die SO_4''-, SO_5''- und S_2O_8''-Ionen sich an der ganzen Elektrodenoberfläche proportional ihren Konzentrationen entladen, so kann

die Oberflächengrösse durch die Summe der Konzentrationen dieser Ionen ausgedrückt werden:

$$k_3(c_4 + c_5 + c_8)$$

und die SO_5''-Ionenkonzentration an der Oberfläche wird gleich:

$$c_5' = k_4 \frac{c_5}{c_4 + c_5 + c_8}$$

sein. Setzen wir der letzten Ausdruck in Gleichung (3) ein, so erhalten wir:

$$a k_2 k_4 \cdot \frac{c_5}{c_4 + c_5 + c_8} \cdot \frac{c_0' s}{\frac{i a}{F}} \cdot$$

Die Grösse $\frac{ia}{F}$, wo a das elektrochemische Äquivalent des Sauerstoffes ist, zeigt, welche Menge des Sauerstoffs sich theoretisch in der Zeiteinheit bilden muss; die Grösse $c_0' s$ zeigt die Menge des Sauerstoffs, die sich in gegebenem Moment an der Elektrodenoberfläche befindet. Nehmen wir an, dass diese letzte Grösse gleich oder proportional der Menge des sich in Wirklichkeit bildenden Sauerstoffs ist, so erhalten wir, dass das Verhältnis $\frac{c_0' s}{\frac{ia}{F}}$ der Stromausbeute für den Sauerstoff gleich wird, d. h.

$$k_5 \frac{c_0' s}{\frac{ia}{F}} = (1 - A).$$

Die Verminderung der Stromausbeute an aktivem Sauerstoff, die durch den Prozess (e) bedingt ist, wird deshalb gleich

$$k_1 \cdot \frac{c_5}{c_4 + c_5 + c_8} \cdot (1 - A)$$

sein und die Stromausbeute wird durch die Gleichung:

$$A = \left(\frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8} - k - k_1 \cdot \frac{c_5 (1 - A)}{c_4 + c_5 + c_8}\right) 100\,\%$$

bestimmt.

Bezeichnen wir die Anfangskonzentration der SO_4''-Ionen durch c_0, dann gilt:

$$c_4 = c_0 - c_5 - 2 c_8.$$

Mit Gleichung (4) gibt dies

$$A = \left(\frac{c_0 - 2c_8 - c_5}{c_0 - c_8} - k - k_1 \frac{c_5 (1 - A)}{c_0 - c_8}\right) 100\,\%$$

oder:

$$A = \left[\frac{(1 - k) c_0 - (2 - k) c_8 - (1 + k_1) c_5}{c_0 - c_8 - k_1 c_5}\right] 100\,\% . \qquad (5)$$

Die Konstante k_1 muss nur von der Temperatur abhängen und k, ähnlich wie bei der Ammoniumpersulfatbildung, muss für gegebene Stromdichte und Anfangskonzentration der SO_4''-Ionen konstant sein.

Wenn die SO_5''-Ionenkonzentration zu klein ist, wie es in den Versuchen mit dem Ammoniumpersulfat war, so geht Gleichung (5) in Gleichung (2) über:

$$A = \left(\frac{c_0 - 2\,c_8}{c_0 - c_8} - k\right) 100\,\%\,.$$

Um die Gleichung (5) experimentell zu prüfen, wurden folgende Versuche durchgeführt. Die Konstruktion des Apparats war dieselbe, wie in den Versuchen mit dem Ammoniumpersulfat. Ein poröser Zylinder mit $l = 13$ cm und $d = 5$ cm, der mit Quecksilber gefüllt war (Kathode), wurde in das Glasgefäss vom Rauminhalt etwa 600 cm³ gestellt. Als Anode diente Platindraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einer Länge von 3 cm. Als Elektrolyte, die Lösungen mit verschiedener Konzentration des Sulfats und der Schwefelsäure. Zur Vermeidung unnötiger Anreicherung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration [hauptsächlich durch den Prozess (c)] wurde dem Elektrolyten aus der Bürette fortwährend mit bestimmter Geschwindigkeit die $NaOH$-Lösung zugeführt. Die Geschwindigkeit wurde ebenso gross gewählt, wie bei den Versuchen mit dem Ammoniumpersulfat. In dem Stromkreis wurde ein Kupfercoulometer eingeschaltet. Die gesamte Konzentration des aktiven Sauerstoffs im Elektrolyten wurde mittels Permanganat und die Konzentration der CAROschen Säure jodometrisch bestimmt.

Versuch 1. Volumen des Elektrolyten $v = 400$ cm³. $t = 13°$ bis 16° C. Anfangskonzentrationen der SO_4''-Ionen $c_0 = 14{\cdot}55$ Gramm äquiv./Liter, der $Na^{\cdot}$-Ionen $c_{Na^{\cdot}} = 4{\cdot}92$ Gramm äquiv./Liter und der $H^{\cdot}$-Ionen $c_{H^{\cdot}} = 9{\cdot}63$ Gramm äquiv./Liter. Stromstärke $i = 3$ Amp. Anodische Stromdichte $D_A = 6$ Amp./cm².

Ah	$c_8 + c_5$ Gramm äquiv./ Liter	c_8	c_5	A% gefunden	A% berechnet aus Gleichung (5) $K_1 = 40$, $K = 0{\cdot}400$
3·21	0·174	0·164	0·010	58·3	57·6
3·12	0·327	0·308	0·019	53·4	55·6
3·02	0·475	0·450	0·025	54·0	53·6
6·06	0·754	0·715	0·039	50·0	49·3

Bei der weiteren Fortsetzung der Elektrolyse beginnt das feste Natriumpersulfat sich abzuscheiden.

Versuch 2. $v = 400\ \text{cm}^3$. $t = 20°$ bis $28°$ C. $c_0 = 12·54$. $c_{Na^·} = 7·04$. $c_{H^·} = 5·50$. $i = 3$ Amp. $D_A = 6$ Amp./cm².

Ah	$c_8 + c_5$ Gramm äquiv./Liter	c_8	c_5	A% gefunden	A% berechnet aus Gleichung (5) $K_1 = 40$, $K = 0·446$
2·72	0·138	0·133	0·005	54·4	54·1
3·33	0·301	0·291	0·010	53·3	51·0
3·55	0·455	0·437	0·018	47·6	48·6
3·19	0·574	0·550	0·024	42·8	46·2
3·01	0·689	0·660	0·029	44·3	44·1
6·10	0·880	0·836	0·044	38·0	38·6
2·82	0·971	0·923	0·048	37·6	37·5
8·99	1·195	1·127	0·068	27·4	27·7
9·25	1·359	1·272	0·087	22·1	18·0
10·63	1·461	1·364	0·097	12·9	12·0

Versuch 3. $v =$ von 360 bis $400\ \text{cm}^3$. $t = 23°$ bis $29°$ C. $c_0 = 8·55$. $c_{Na^·} = 5·46$. $c_{H^·} = 3·09$. $i = 3$ Amp. $D_A = 6$ Amp./cm².

v_{cm^3}	Ah	$c_8 + c_5$ Gramm äquiv./Liter	c_8	c_5	A%	A% berechnet aus Gleichung (5) $K_1 = 40$, $K = 0·459$
391	6·29	0·267	0·248	0·019	44·6	46·0
386	3·14	0·403	0·379	0·024	43·7	42·4
380	2·94	0·521	0·492	0·029	38·9	38·6
375	3·05	0·631	0·589	0·042	34·2	31·7
365	6·12	0·797	0·745	0·052	23·7	23·4
360	2·97	0·872	0·815	0·057	19·2	19·2

Versuch 4. $v = 400\ \text{cm}^3$. $t = 23°$ bis $28°$ C. $c_0 = 12·8$. $c_{Na^·} = 7·43$. $c_{H^·} = 5·37$. $i = 3$ Amp. $D_A = 6$ Amp./cm².

Ah	$c_8 + c_5$ Gramm äquiv./Liter	c_8	c_5	A% gefunden	A% berechnet aus Gleichung (5) $K_1 = 40$, $K = 0·487$
3·36	0·143	0·136	0·007	46·7	49·0
3·04	0·271	0·259	0·012	46·0	47·1
3·02	0·383	0·364	0·019	41·4	44·8
3·07	0·503	0·479	0·024	43·2	42·7
6·11	0·727	0·688	0·039	40·4	37·1
3·15	0·823	0·779	0·044	35·0	34·9
9·04	1·011	0·943	0·068	25·5	25·8

Versuch 5. $v = 400\ \mathrm{cm}^3$. $t = 23°$ bis $25°$ C. $c_0 = 10{\cdot}71$. $c_{Na^{\cdot}} = 6{\cdot}76$. $c_{H^{\cdot}} = 3{\cdot}95$. $i = 3$ Amp. $D_A = 6$ Amp./cm².

Ah	$c_8 + c_5$ Gramm äquiv./Liter	c_8	c_5	A% gefunden	A% berechnet aus Gleichung (5) $K_1 = 40$, $K = 0{\cdot}426$
2·77	0·135	0·128	0·007	52·3	54·9
3·32	0·288	0·278	0·010	50·0	52·8
3·09	0·429	0·410	0·019	50·0	49·5
3·11	0·562	0·541	0·021	47·4	47·6
3·09	0·685	0·660	0·025	44·6	45·1
6·16	0·900	0·864	0·036	40·2	39·3
2·79	0·991	0·952	0·039	38·5	37·2
4·99	1·134	1·086	0·048	36·2	32·1
3·22	1·211	1·158	0·053	29·3	28·8

Versuch 6. $v = 400\ \mathrm{cm}^3$. $t = 24°$ bis $28°$ C. $c_0 = 9{\cdot}25$. $c_{Na^{\cdot}} = 6{\cdot}15$. $c_{H^{\cdot}} = 3{\cdot}10$. $i = 3$ Amp. $D_A = 6$ Amp./cm².

Ah	$c_8 + c_5$ Gramm äquiv./Liter	c_8	c_5	A% gefunden	A% berechnet aus Gleichung (5) $K_1 = 40$, $K = 0{\cdot}524$
6·00	0·225	0·214	0·011	40·2	42·3
3·00	0·327	0·312	0·015	37·4	39·8
6·15	0·523	0·499	0·024	35·5	34·4
6·46	0·685	0·655	0·030	29·0	29·8
9·32	0·915	0·877	0·038	25·3	22·2
3·00	0·971	0·932	0·039	23·4	21·0

Die Tabellen zeigen, dass die Gleichung (5) mit den Versuchsergebnissen genügend übereinstimmt. Die Grösse k_1 bleibt in allen Versuchen konstant, entsprechend der mittleren Temperatur der Versuche (etwa 25°, mit der Ausnahme des Versuchs 1, wo $t_m = 15°$ C ist). Aber der grosse Wert der Konstante k_1 zeigt, dass die Entladung der SO_5''-Ionen ausser der Reaktion mit dem Anodensauerstoffe nach dem Schema (e) noch einen Prozess hervorzurufen scheint. In der Tat wird die maximale Verminderung der Stromausbeute infolge des Prozesses (e) nur gleich $2 \cdot \frac{c_5}{c_0 - c_8}$ sein, sogar wenn alle sich entladenden SO_5''-Ionen mit dem Anodensauerstoff reagieren sollten. In Wirklichkeit aber beträgt diese Verminderung bei z. B. $A = 50\%$: $20 \cdot \frac{c_5}{c_0 - c_8}$.

Daraus folgt, dass die Entladung der SO_5''-Ionen und die Reaktion (e) noch einen Stromverlust, der proportional der Zahl der Begegnungen der SO_5''-Ionen mit dem Anodensauerstoff ist, bedingen.

Wie von v. FERBER festgestellt wurde, ruft die Reaktion zwischen H_2SO_5 und Sauerstoff eine gewisse Depolarisation der Anode hervor[1]). Die Verminderung des Anodenpotentials vermehrt bekanntlich die Zahl der SO_4''-Ionen, die sich nach dem Schema (*c*) entladen. Auf diese Weise schliesst an sich die Konstante k_1 auch die Vergrösserung der nach dem Schema (*c*) sich entladenden SO_4''-Ionen ein, die proportional der Depolarisationswirkung der SO_5''-Ionen ist.

Die Verminderung der Stromausbeute, die durch die SO_5''-Ionenentladung bedingt wird, setzt sich also aus der Entladung der SO_5''-Ionen, der Reaktion der SO_5''-Ionen mit dem Anodensauerstoff und der Entladung der SO_4''-Ionen nach dem Schema (c) infolge der Depolarisation, die der Prozess (e) hervorruft, zusammen.

Die Grösse *k* ist für jeden gegebenen Versuch konstant. Die Veränderung des *k* mit der Zusammensetzung des Elektrolyten ist kompliziert. In folgender Tabelle ist die Zusammensetzung des Anfangselektrolyten und die Konstante *k* zusammengestellt.

Nr. der Versuche	c_0	$c_{Na^{\cdot}}$	$c_{H^{\cdot}}$	k	$c_0 \cdot \frac{c_{Na^{\cdot}}}{c_{H^{\cdot}}}$
1	14·55	4·92	9·63	0·400	7·45
2	12·54	7·04	5·50	0·446	16·09
3	8·55	5·46	3·09	0·459	15·10
4	12·80	7·43	5·37	0·487	17·65
5	10·71	6·76	3·95	0·426	18·30
6	9·25	6·15	3·10	0·524	18·30

Das Anfangssulfat war in den Versuchen 1, 2 und 3 von einer anderen Firma als in den Versuchen 4, 5 und 6. Sollte eines von ihnen ein wenig *Cl* oder *F* enthalten haben, so würde deren Einfluss auf das Anodenpotential kleine Verschiedenheiten verursacht haben. Man bemerkt jedenfalls eine gewisse Gesetzmässigkeit zwischen *k* und dem Verhältnis $c_0 \cdot \frac{c_{Na^{\cdot}}}{c_{H^{\cdot}}}$.

Zusammenfassung.

1. Die Notwendigkeit der Verwendung von sauren Sulfatlösungen in dem Prozesse der elektrolytischen Bildung des Natriumpersulfats, die zur Anreicherung der CAROschen Säure führt und den Anodenprozess kompliziert, verhindert das Auftreten der einfachen Gesetz-

[1]) H. v. FERBER, Diss., S. 57, Dresden 1913.

mässigkeiten, die für Ammoniumpersulfatbildung früher gefunden waren.

2. Es wurde angenommen, dass die SO_5''-Ionen sich proportional ihren relativen Konzentrationen entladen und proportional der Zahl der Begegnungen mit dem Anodensauerstoff an der Elektrodenoberfläche mit ihm reagieren. Die daraus folgende Gleichung für Stromausbeute:

$$A = \left[\frac{(1-k)\,c_0 - (2-k)\,c_8 - (1+k_1)\,c_5}{c_0 - c_8 - k_1 c_5}\right] 100\,\%$$

geht bei $c_5 = 0$ in eine einfachere Gleichung für den Ammoniumpersulfatbildungsprozess über:

$$A = \left(\frac{c_0 - 2\,c_8}{c_0 - c_8} - k\right) 100\,\%\,.$$

3. Die Gleichung zeigte befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Resultaten. Die Versuche wurden bei konstanter Stromstärke, Stromdichte und Stromkonzentration und mit verschiedener Zusammensetzung des Elektrolyten durchgeführt.

4. Die Grösse k_1 war wie verlangt, in allen Versuchen konstant. Aber die grossen Werte der Konstante k_1 deutet darauf, dass die Zahl der SO_4''-Ionen, die sich mit der Sauerstoffentwicklung entladen, proportional der Zahl der Begegnungen der sich entladenden SO_5''-Ionen mit dem anodischen Sauerstoff (infolge der Depolarisation) wächst. Die Grösse k bleibt konstant für jede gegebene Zusammensetzung des Anfangselektrolyten und ändert sich mit dieser letzten scheinbar in komplizierter Weise.

Sverdlovsk, Elektrochem. Laborat. d. Ural. Physikal.-chem. Forschungsinstitut „Uralphyschim“.

Zur Frage der Wasserstoffüberspannung.

Von

T. Erdey-Grúz und H. Wick.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 32.)

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Kohleelektroden von sehr reiner Oberfläche beschrieben und die Wasserstoffüberspannung an diesen wie auch an Blei und Tantal untersucht. Es wird angedeutet, wie die Theorie der Überspannung verallgemeinert werden kann, um das Verhalten der beiden letzten Metalle zu erklären.

In neuerer Zeit wurde unabhängig voneinander von Erdey-Grúz und Volmer[1]) und von Gurney und Fowler[2]) die hergebrachte Ansicht über die Ursache der Überspannung durch eine neue Theorie ersetzt. Abgesehen von allen übrigen Gründen, die zur Aufgabe der bisherigen Auffassung zwingen, gibt die neue Theorie die Möglichkeit, die experimentell gefundene Neigung der $\log J - \eta$-Kurve (J = Stromdichte, η = Überspannung) quantitativ richtig zu erhalten. Die Tangente des Neigungswinkels, das ist die Konstante b der Tafelschen Formel ($\eta = a - b \log J$) besitzt nämlich für die grosse Mehrzahl der indifferenten Metalle den Wert $b \sim 0{\cdot}116$. Eine besonders auffallende und für die Theorie bedenkliche Ausnahme bildete nach den bisherigen Untersuchungen (Bowden und Rideal[3]) Kohle, für die $b = 0{\cdot}84$ gefunden wurde. Eine experimentelle Nachprüfung erschien daher wünschenswert.

Die Herstellung der Kohleelektroden.

Die reinste Kohle wird bei der thermischen Zersetzung reiner Kohlehydrate oder Kohlenwasserstoffe erhalten. Am geeignetsten erwiesen sich Glanzkohlenstoffüberzüge nach K. A. und U. Hofmann[4]). Als Unterlage wurden glatte Kohlestäbchen[5]) von 0·5 bis 0·7 mm

---

1) T. Erdey-Grúz und M. Volmer, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 203. 1930. 2) R. W. Gurney und R. H. Fowler, Pr. Roy. Soc. (A) **136**, 378. 1932. R. W. Gurney, Pr. Roy. Soc. (A) **134**, 137. 1932. 3) F. P. Bowden und E. K. Rideal, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 59. 1928. 4) K. A. Hofmann und U. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2433. 1926. 5) Bezogen von der Firma F. I. und F. Planchon, Paris.

Durchmesser verwendet. Sie wurden in einem schwerschmelzenden Glasrohr zwischen Nickelklemmen elektrisch erhitzt, während ein langsamer, durch alkalische Hyposulfitlösung und über glühenden Kupferspänen gereinigter Bombenstickstoff-Strom darüber geleitet wurde. Der gereinigte Stickstoff wurde bei 0° C mit Benzindampf gesättigt. Die Temperatur des Kohlestäbchens wurde mit Hilfe eines optischen Pyrometers gemessen.

Die von uns auf Kohleunterlage erhaltenen Überzüge hatten ein anderes Aussehen als die entsprechenden auf glatten Flächen von Porzellan, Quarz, Flussspat usw. erzeugten Überzüge von K. A. und U. Hofmann. Letztere erhielten die glänzendsten Schichten bei Temperaturen um 900° C („Glanzkohlenstoff“), bei höheren Temperaturen (um 1000° C) waren die Überzüge weniger schwarz und glänzend („Grauglanzkohlenstoff“) und näherten sich mit steigender Temperatur dem Aussehen nach dem gewöhnlichen Retortengraphit. Unsere bei 800° bis 900° C erhaltenen Glanzkohlenstoffoberflächen (wir wollen die Bezeichnung beibehalten) hatten ein mattes, rauhes Aussehen. Die mikroskopische Betrachtung bei einer 100fachen Vergrösserung ergab, dass die Abscheidung aus unregelmässig gelagerten körnigen Aggregaten (Kristalliten?) bestand. Mit steigender Abscheidungstemperatur wurde die Oberfläche glatter und glänzender. Zwischen 1200° und 1300° wurde ein Überzug von starkem metallischem Glanz erzielt. Einzelne Körner konnten unter dem Mikroskop nicht mehr unterschieden werden. Die Oberfläche war nicht völlig eben, sondern zeigte linsenförmige Erhebungen. Bei diesen Temperaturen wurden Kohleschichten von 0·2 bis 0·3 mm Dicke im Laufe von 2 Stunden abgeschieden. Wird die Temperatur und damit die Abscheidungsgeschwindigkeit noch mehr gesteigert, so wird die Kohleoberfläche immer unebener und verliert an Glanz. Glanz und Gleichmässigkeit der Oberfläche waren am besten bei geringer Abscheidungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs.

Die so überzogenen Stäbchen wurden noch $^1/_2$ Stunde bei 1500° in Wasserstoffstrom ausgeglüht.

Für die Verfolgung der Wasserstoffüberspannung sind Elektroden mit etwas rauher Oberfläche am geeignetsten, da an glatten die Wasserstoffbläschen oft stark haften, im Gebiet etwas stärkerer Wasserstoffentwicklung in ständig schwankender Weise die Oberfläche teilweise blockieren und dadurch die Stromdichteangaben ungenau machen. Bei rauheren Oberflächen lösen sich die kleinen Bläschen glatt ab.

Die Wasserstoffüberspannung an Kohle.

Die Messungen der Wasserstoffüberspannung wurden in der üblichen Anordnung mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum ausgeführt. Als Nullinstrument bei der Potentialmessung diente ein LUTZ-EDELMANNsches Einfadenelektrometer.

Die Kohleelektrode wurde mit Picein in ein gebogenes Glasrohr mit der Spitze nach oben eingekittet, da es sich zeigte, dass bei umgekehrter Anordnung die Wasserstoffbläschen am Aufsteigen behindert wurden. Der verhältnismässig grosse Widerstand der Kohle brachte die Gefahr mit sich, dass die Stromverteilung sich entlang der Elektrode ändert und die gemessene Überspannung einen nicht gut definierten Mittelwert darstellt[1]). Um diesen Einfluss so weit als möglich zu vermeiden, wurden nur kurze, 2 bis 4 mm lange Teile der Kohleoberfläche frei gelassen, das übrige aber mit Picein bedeckt. Die Grösse der (scheinbaren) Oberfläche wurde mikroskopisch ausgemessen. Die überzogenen Kohlestäbchen wurden vor dem Einkitten mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure und Königswasser, dann gründlich mit Wasser abgekocht und gewaschen. Beim Einsetzen wurde darauf geachtet, dass nur die Stellen mit einer sauberen Beinpinzette berührt wurden, die danach mit Picein überdeckt wurden.

Als Elektrolyt diente bei allen Messungen mit Kohle 2 norm. Schwefelsäurelösung, die aus konzentrierter Schwefelsäure „Kahlbaum" mit Leitfähigkeitswasser bereitet wurde. Die Lösung wurde im Kathodengefäss ständig von Wasserstoff durchflossen und verliess das Gefäss durch eine Vorlage mit Wasser.

Um eine Verletzung der Elektrode zu vermeiden, wurde das Ende des Heberrohres nicht (nach Art einer HABER-LUGGINschen Kapillare) an die Elektrode fest angedrückt. Bei den verwandten Stromstärken erreicht der OHMsche Spannungsabfall im ungünstigsten Fall nur 2 Millivolt, was innerhalb der Fehlergrenzen der Überspannungsmessungen liegt.

Da bei den Vorversuchen ein merklicher Einfluss der vorhandenen Sauerstoffspuren zu beobachten war, wurden letztere bei den endgültigen Versuchen weitmöglichst entfernt. Der durch die Zelle strömende elektrolytische Wasserstoff wurde in der üblichen Weise mit Permanganat-, alkalischer Hyposulfitlösung, Kalilauge und alkalischer

[1]) Um diesen Nachteil zu vermeiden, versuchten wir anfangs Kohleüberzüge auf Metallen zu erzeugen, aber ohne Erfolg.

Plumbitlösung gereinigt. Um die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen, wurde der Wasserstoff durch ein 50 cm langes mit Palladiumasbest gefülltes, auf 400° C erhitztes Rohr geleitet und mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Hinter dem Palladiumasbestrohr wurden Gummiverbindungen vermieden und die einzelnen Teile der Anordnung durch Verschmelzungen und Schliffe miteinander verbunden.

Vor jedem Versuch wurde der Elektrolyt im Kathodenraum nach Einsetzen der Kathode 24 Stunden von einem langsamen Wasserstoffstrom durchflossen. Dann wurde die Lösung bei 35° C unter vermindertem Druck 1 Stunde lang ausgekocht und weitere 12 Stunden Wasserstoff hindurchgeleitet. Im allgemeinen wurde vor jeder Messung an den Kohleelektroden 12 Stunden mit etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm² Wasserstoff entwickelt.

Bei der Aufnahme der Stromspannungskurven wirkte die bereits von Nobis[1]) erwähnte zeitliche Veränderlichkeit des Kathodenpotentials an Kohle störend. Nach Einschaltung des Stromes steigen die Potentialwerte erst rascher, dann langsamer an, ohne während mehrerer Tage einen ganz konstanten Wert zu erreichen. Es wurden sowohl Kurven aufgenommen, bei denen das Potential sofort (1 Minute) nach Einschalten der betreffenden Stromstärke gemessen wurde, als auch solche bei welchen gewartet wurde bis sich das Potential auf einen konstanten Endwert einstellt, was allerdings nur angenähert stattfand. Zur theoretischen Auswertung scheinen die schnell gemessenen Kurven geeignet zu sein (vgl. auch Haber[2]), da die zeitliche Veränderlichkeit des Potentials zweifellos auf Nebenvorgängen beruht, die die wirkliche Stromdichte, d. h. die Grösse der leitenden Oberfläche, verändern. Dementsprechend sind die schnell aufgenommenen Kurven in der halblogarithmischen Darstellung viel besser durch eine Gerade darzustellen als die langsam aufgenommenen.

Denselben zeitlichen Potentialanstieg hat Baars[3]) auch bei den Metallen beobachtet, obwohl die Potentialeinstellung, wie seine Oszillogramme zeigen, in dem Bruchteil einer Sekunde erfolgt. Baars führt diesen Potentialanstieg auf die allmähliche Vergrösserung der wirklichen Stromdichte zurück, die eine Folge der fortschreitenden Passivierung der Oberfläche durch Hydridbildung ist. Bei Kohle ist zwar Hydridbildung nicht wahrscheinlich, aber man könnte annehmen,

[1]) A. Nobis, Diss., Dresden 1909. [2]) F. Haber, Z. physikal. Ch. **32**, 199. 1900. [3]) Baars, Sitz.-Ber. Ges. Beförd. ges. Naturw. Marburg **63**, 213. 1928.

dass in den Poren der Oberfläche die eingedrungene Schwefelsäure allmählich durch Konzentrationspolarisation von der Stromleitung ausgeschaltet wird, wodurch die wirklich leitende Oberfläche sich allmählich verringert. Jedenfalls zeigen die Potentiale bei derselben Stromdichte eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Elektrode. Im allgemeinen liegen die bei abnehmender Stromstärke aufgenommenen Stromspannungskurven bei etwas unedleren Potentialen als die mit derselben Elektrode bei wachsender Stromstärke aufgenommenen.

Schon die zahlreichen und eingehenden Vorversuche ergaben, dass $\log J$ gegen η aufgetragen zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ Amp./cm² eine Gerade gibt, und der Wert von b um 0·12 liegt, aber bei den einzelnen Versuchen beträchtlich um diesen Mittelwert streut. Die

Tabelle 1.

Nr. der Elektrode	Überzugstemperatur °C	Elektrolyse	Aufwärts b	Aufwärts E bei 10^{-4} Amp.	Abwärts b	Abwärts E bei 10^{-4} A/cm²	Vorbehandlung bei . . . Amp./cm²
50	1300	1	0·116	− 0·688	0·116	− 0·688	5 Std. bei $5 \cdot 10^{-6}$
	1300	2	—	—	0·121	− 0·694	v. $2 \cdot 10^{-2}$ abwärts
	1300	3	0·100	− 0·640	0·100	− 0·640	über Nacht $9 \cdot 10^{-6}$
	1300	4	0·100	− 0·645	0·097	− 0·639	anschliessend an 3
	Mittelwert		0·105		0·109		
51	850	1	0·091	− 0·710	0·094	− 0·712	über Nacht 10^{-6}
	850	2	0·097	− 0·801	0·102	− 0·796	5 Std. $7 \cdot 10^{-6}$
	850	3	0·117	− 0·805	0·099	− 0·823	anschliessend an 2
	850	4	0·124	− 0·836	0·103	− 0·852	„ „ 3
	850	5	0·111	− 0·852	0·114	− 0·856	über Nacht $7 \cdot 10^{-6}$
	850	6	0·127	− 0·864	0·119	− 0·888	anschliessend an 5
	850	7	0·119	− 0·606	0·097	− 0·640	1 Std. stromlos
	Mittelwert		0·112		0·104		
52	800	1	0·135	− 0·863	0·136	− 0·875	über Nacht $6 \cdot 10^{-6}$
	800	2	0·126	− 0·793	0·118	− 0·814	„ „ $5 \cdot 10^{-6}$
	800	3	0·133	− 0·829	0·124	− 0·847	anschliessend an 2
	800	4	0·137	− 0·855	0·133	− 0·868	„ „ 3
	Mittelwert		0·133		0·128		
	Gesamtmittel		0·117		0·114		
	Acheson-graphit	1	0·115	− 1·006	nicht		3 Tage $4 \cdot 10^{-6}$
		2	0·130	− 1·060	gerad-		4 „ $4 \cdot 10^{-6}$
		3	0·133	− 1·112	linig		5 „ $4 \cdot 10^{-6}$

Streuung der Werte war erst durch den vollkommenen Ausschluss des Sauerstoffs so weit herunterzudrücken, dass die Ergebnisse mit Sicherheit interpretiert werden konnten.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der endgültigen Versuche zusammengestellt, von denen in Fig. 1 zwei Beispiele wiedergegeben sind.

Die 1. Spalte gibt die Nummer der Elektrode an, die 2. Spalte die Temperatur, bei welcher der Überzug erzeugt wurde. Die 3. Spalte

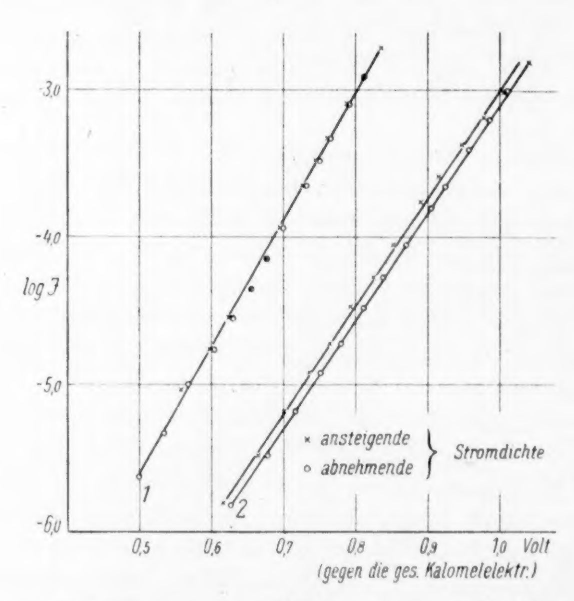


Fig. 1. Wasserstoffüberspannung an Kohle in 2 norm. Schwefelsäure. Kurve 1: Glanzkohlenstoff (1300° C) in Tabelle 1: 50_1; Kurve 2: Glanzkohlenstoff (800° C) in Tabelle 1: 52_1.

gibt an zum wievielten Mal die Elektrode gebraucht wurde, die 4. bzw. die 6. gibt die *b*-Werte an, berechnet aus den mit zunehmender bzw. abnehmender Stromstärke aufgenommenen Stromspannungskurven. Um ein Bild über die Reproduzierbarkeit der Absolutwerte der Überspannung zu geben, sind in der Spalte 5 bzw. 7 die Potentialwerte (gegen die gesättigte Kalomelelektrode) angeführt, die einer Stromdichte von 10^{-4} Amp./cm² entsprechen. In der letzten Spalte ist die Vorgeschichte der Elektrode angegeben. Als Mittel aus den an

drei unabhängig bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Kohleelektroden in der endgültigen Apparatur ausgeführten 30 Versuchen ergibt sich

$$b = 0{\cdot}115.$$

Reine Kohleelektroden verhalten sich also unter genügend sauberen Versuchsbedingungen ebenso wie die indifferenten Metalle.

Die von uns gefundenen Absolutwerte der Überspannung an Kohleelektroden stehen in Widerspruch mit den Beobachtungen von PALMAER[1]), nach welchen die Zersetzungsspannung von Salzsäure zwischen einer Platinanode und einer Achesongraphitkathode um 0·013 Volt kleiner ist als zwischen zwei blanken Platinelektroden. Er schreibt auf Grund dieser Messung dem Graphit eine „Unterspannung“ von 0·01 Volt zu.

Die Erklärung der PALMAERschen Versuche ist wohl darin zu suchen, dass die Graphitelektrode mit Platin verunreinigt war. Zur Reinigung der Graphitelektrode hat nämlich PALMAER auf derselben längere Zeit Wasserstoff entwickelt, die Platinanode befand sich in dem gleichen Gefäss. Nun haben schon TAFEL und EMMERT[2]) gezeigt, dass bei stärkerer Beanspruchung von Platinanoden geringe Platinmengen in Lösung gehen und die Überspannung an der Kathode herabsetzen, falls die Anodenflüssigkeit Zutritt zur Kathode hat. Aus den Untersuchungen von FRUMKIN[3]) geht auch hervor, dass geringste Spuren von Platin genügen, um den Vorgang $H_2 = 2H^{\cdot}$ an Kohle zu katalysieren. Es ist anzunehmen, dass bei den PALMAERschen Versuchen feinverteiltes Platin auf der Graphitelektrode niedergeschlagen war und die Überspannung herabsetzte. Dazu kommt noch, dass der Sauerstoff reichlich Gelegenheit hatte zur Kathode zu diffundieren.

Jedenfalls zeigen unsere mit einer abgeschmirgelten und mit konzentrierter Salpetersäure und Königswasser mehrfach gekochten gründlich gewaschenen Achesongraphitelektrode ausgeführten Versuche (Tabelle 1, unterer Teil), dass Achesongraphit eine sehr hohe Überspannung zeigt. Bemerkenswert ist es, dass erst nachdem die Elektrode 3 Tage lang mit $4 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm^2 kathodisch polarisiert wurde, log $J-\eta$-Kurven zu erhalten waren, die eine leidliche Gerade gaben.

---

[1]) W. PALMAER, The Corrosion of Metals, S. 134, Stockholm 1929. [2]) J. TAFEL und A. EMMERT, Z. physikal. Ch. A **52**, 349. 1905. [3]) R. BRUNS und A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 125. 1930. R. BURSTEIN und A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 158. 1929.

Bei abnehmender Stromdichte waren auch nur angenähert gerade Kurven nicht zu erhalten. Das Potential der Achesongraphitelektrode zeigte eine auffallend grosse Veränderlichkeit mit der Zeit, wohl infolge ihrer grossen Porosität.

Die Wasserstoffüberspannung an Blei und Tantal.

Es wurde versucht die Ausnahmestellung des Bleies zu klären. Dazu wurden zahlreiche Stromspannungskurven unter den verschiedensten Bedingungen aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Versuche

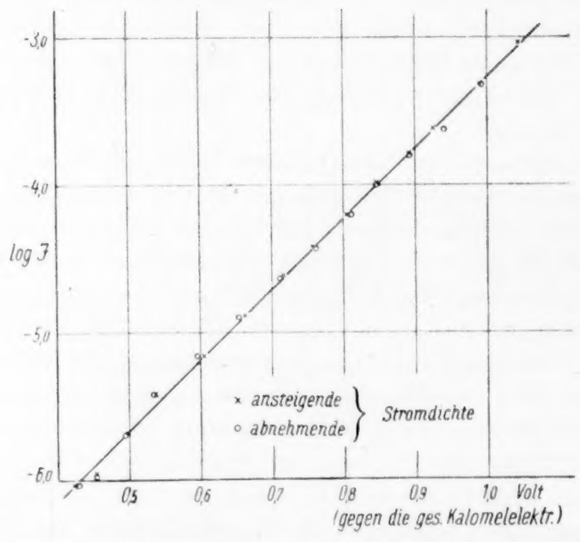


Fig. 2. Wasserstoffüberspannung an Tantal in 2 norm. Schwefelsäure.

haben die früheren Ergebnisse von Baars[1]) bestätigt. Der b-Wert von Blei ergab sich in 2 norm. Schwefelsäure zu 0·198, in norm. Natriumsulfatlösung zu 0·187 und in norm. Essigsäure zu 0·254. In letzterer Lösung ergaben sich allerdings merkliche Abweichungen von der Geradlinigkeit der Kurven.

Von einigem Interesse war auch die Untersuchung des Tantals, welches sich durch ein sehr hohes Lösungsvermögen für Wasserstoff auszeichnet. Die an Tantal aufgenommenen Kurven waren gut geradlinig (siehe Fig. 2), hin- und rückläufige Kurven fielen nahe zusammen. Der b-Wert betrug im Mittel 0·21.

---

[1]) Baars, Sitz.-Ber. Ges. Beförd. ges. Naturw. Marburg **63**, 213. 1928.

Theoretische Bemerkungen.

Die Erklärung dafür, warum die Metalle Blei und Tantal aus der Reihe der übrigen Metalle herausfallen, ist noch nicht bündig und quantitativ zu geben. Jedoch ist darauf hinzuweisen, dass die neue Theorie mehr als die bisherige für den Wert der Konstanten b einen Spielraum lässt. Der Wert 0·116 ist nur dann zu erwarten, wenn Ionenentladung und -bildung beide durch die Potentialdifferenz der Doppelschicht um denselben Betrag aber im entgegengesetzten Sinne beeinflusst werden. Eine Beeinflussung beider Vorgänge ist stets dann zu erwarten, wenn zwischen dem hydratisierten Ion auf der einen Seite der Doppelschicht und dem quasi entladenem Ion an der Metalloberfläche ein Energiebuckel liegt. Der gleiche Betrag für hin- und rückläufigen Vorgang setzt voraus, dass der Energiebuckel etwa in der Mitte des elektrischen Feldes der Doppelschicht liegt. Ist das nicht der Fall, so beeinflusst eine Potentialänderung der Doppelschicht die beiden Vorgänge in verschiedener Weise. In diesem Falle darf man also nicht die Geschwindigkeitsänderungen für die beiden Vorgänge mit $e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}$ und $e^{+\frac{\alpha EF}{RT}}$ ansetzen[1]), sondern mit $e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}$ bzw. $e^{+\frac{\beta EF}{RT}}$, wobei nur die Bedingung $\alpha + \beta = 1$ erfüllt sein muss.

Unter dieser verallgemeinerten Annahme bleibt nur die untere Grenze $b = \frac{RT}{\alpha F} = 0·058$ (bei einwertigen Ionen) festgelegt, während nach oben hin keine feste Grenze gesetzt ist.

Was nun die beiden Metalle Blei und Tantal vor den anderen auszeichnet, ist die Tatsache, dass diese beiden Metalle eine feste Adsorptionsschicht noch bei den Wasserstoffabscheidungspotentialen tragen. Hierdurch wird zweifellos der Potentialverlauf zwischen Metall und Lösung in irgendeiner Weise gegen den üblichen verändert. Wir sehen hierin eine Möglichkeit, die Abweichung von den übrigen Metallen zu erklären.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir noch zu der generellen Theorie bemerken, dass man den Entladungsvorgang der Wasserstoffionen vielleicht mit Vorteil als Übertritt des Protons vom hydratisierten Ion zum Metall auffassen könnte, anstatt wie früher einen Elektronenübertritt anzunehmen. An der formelmässigen Behandlung wird dadurch nichts geändert.

---

[1]) T. Erdey-Grúz und M. Volmer, loc. cit., S. 209 bis 210.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass das Verhalten von Kohleelektroden unter genügend sauberen Versuchsbedingungen den Forderungen der Theorie der Wasserstoffüberspannung von ERDEY-GRÚZ und VOLMER gerecht wird. Es wird die Herstellung von Elektroden mit sauberen Kohleoberflächen beschrieben.

Ein von den übrigen Metallen abweichendes Verhalten zeigen Blei und Tantal. Für ihre Ausnahmestellung wird eine Erklärungsmöglichkeit im Rahmen der Entladungstheorie angedeutet.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, für Anregung und stete Förderung dieser Arbeit Herrn Prof. M. VOLMER unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

Berlin-Charlottenburg, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Die Abscheidungsspannung des Quecksilbers an Fremdelektroden.

Von

T. Erdey-Grúz und H. Wick.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 32.)

Es wird die zur elektrolytischen Abscheidung der ersten Quecksilberkeime an einer unbenetzbaren Elektrode nötige Polarisationsspannung abgeschätzt und mit den experimentellen Befunden an Kohle-, Tantal-, Platin- und Goldelektroden verglichen.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt[1]), dass die erste elektrolytische Metallabscheidung an einer indifferenten Unterlage zu Polarisationen Anlass gibt, die Keimbildungsphänomene sind. Im folgenden soll diese Erscheinung am Beispiel des Quecksilbers im Vergleich mit einer theoretischen Abschätzung behandelt werden.

Die metastabile Grenze liegt bei 20° C bei einem Wert der Keimbildungsarbeit von $W = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-12}$ Erg. Dieser Wert ist den noch unveröffentlichten Tröpfchenbildungsversuchen im Wasserdampf von Herrn Flood entnommen. Der Ausdruck für die Keimbildungsarbeit lautet[2]):

$$W = \frac{16\,\sigma^3 M^2 \pi}{3\,d^2 (\mu - \mu_0)^2}.$$

σ = spezifische Grenzflächenenergie,
M = Molekulargewicht,
d = spez. Gewicht der neuen Phase,
μ = das thermodynamische Potential des übersättigten Stoffs,
μ_0 = das thermodynamische Potential des Stoffs im Gleichgewicht mit der neuen Phase.

Da

$$\mu - \mu_0 = \varepsilon F$$

ist, wo F die Faradaysche Zahl, ε der Überschuss des Kathodenpotentials über das reversible Quecksilberpotential in der gleichen Lösung ist, wird

$$W = \frac{16\,\sigma^3 M^2 \pi}{3\,d^2 \varepsilon^2 F^2}.$$

---

[1]) T. Erdey-Grúz und M. Volmer, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 182. 1931.
[2]) M. Volmer und A. Weber, Z. physikal. Ch. (A) **119**, 280. 1926.

Die in dieser Formel vorkommenden Grössen sind im Falle der Quecksilberabscheidung an einer von Quecksilber gänzlich unbenetzbaren Elektrode angebbar, also wenn der Quecksilberkeim ideale Kugelgestalt besitzt. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers in norm. Essigsäurelösung (in der die Messungen ausgeführt wurden) lässt sich aus der von GOUY [1]) gemessenen Elektrokapillarkurve berechnen. Die relativen Werte von GOUY wurden mit Hilfe des von GOUY gemessenen absoluten Wertes der Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen reines Wasser: $\sigma = 426{\cdot}7$ Dyn/cm in absolute Einheiten umgerechnet [2]). Das reversible Quecksilberpotential wurde in der verwandten Lösung zu $E_H = +0{\cdot}67$ Volt bestimmt. Da eine Überschlagsrechnung die Polarisationsspannung bei der ersten Quecksilber-abscheidung zu etwa $-0{\cdot}33$ Volt ergibt, wurde die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei $E_H = +0{\cdot}34$ Volt: $\sigma_{Hg} = 387$ Dyn/cm in die Formel eingesetzt. Weiterhin ist $d_{Hg} = 13{\cdot}55$.

Aus diesen Daten ergibt sich die Abscheidungsspannung des Quecksilbers an einer unbenetzbaren Elektrode zu

$$\varepsilon = -0{\cdot}34 \text{ Volt}.$$

Dieser Wert stellt einen oberen Grenzwert dar, der um so mehr erreicht wird, je inaktiver sich das Elektrodenmaterial gegen Quecksilber verhält.

Die Versuche.

Als Elektroden wurden Kohlestäbchen angewendet, die nach der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Methode durch thermische Zersetzung von Benzindämpfen bei Temperaturen über 1000° C mit „Glanzkohlenstoff" überzogen waren. Als günstigste Zersetzungstemperatur, bei welcher die inaktivsten Überzüge erhalten wurden, erwies sich 1300° C. Bei niedrigeren Temperaturen waren die Überzüge weniger glänzend, bei höheren war die Geschwindigkeit der Kohleabscheidung so gross, dass sehr unregelmässige, unebene Oberflächen erhalten wurden. Auch die bei 1300° C erhaltenen Überzüge waren nicht immer von gleicher Beschaffenheit, sondern hingen von der Abscheidungsgeschwindigkeit ab. Die glänzendsten Überzüge wurden bei

[1]) M. GOUY, Ann. Chim. (7) **29**, 145. 1903. [2]) Eine geringe Unsicherheit geht in die Angabe der Oberflächenspannung ein, da aus den GOUYschen Messungen die absolute Lage über der Abszisse nicht zu ersehen ist. Die Abszissenwerte wurden in der Weise ermittelt, dass die Lage des Maximums der Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen norm. Essigsäure- und Natriumacetatlösung gleich gesetzt wurden.

niedriger Abscheidungsgeschwindigkeit erhalten, also wenn die Sättigung des Stickstoffstroms mit Benzindampf bei tiefen Temperaturen erfolgte. Auch war das mit Kohle überzogene Kohlestäbchen nicht überall von gleichem Aussehen. Die Stellen, die zuerst mit den Benzindämpfen in Berührung kamen, zeigten den höchsten Glanz.

Die Messungen wurden in einem mit einem paraffinierten Korkstopfen verschlossenen Gefäss ausgeführt, in das das mit Picein in ein Glasrohr eingekittete Kohlestäbchen eingesetzt war. Das untere Ende des Stäbchens war auch mit Picein bedeckt. Als Anode diente eine grosse Quecksilberfläche am Boden des Gefässes, als Bezugselektrode ein amalgamiertes Platinblech, das zur Vermeidung der Mitmessung eines OHMschen Spannungsabfalls sich in einer HABER-LUGGINschen Kapillare befand. Die Lösung wurde durch einen in der üblichen Weise gereinigten Wasserstoffstrom stark gerührt. Die Potentialmessung erfolgte nach der Kompensationsmethode mit einem Einfadenelektrometer als Nullinstrument.

Als Elektrolyt wurde eine mit Mercuroacetat gesättigte normale Essigsäurelösung verwandt. (Salpetersaure Mercuronitratlösung eignet sich wegen der störenden kathodischen Reduktion der Salpetersäure nicht.) Mercuroacetat ist nur gering löslich (die gesättigte Lösung in norm. Essigsäure war 0·00092 norm.), so dass ein besonderes Augenmerk auf die eventuell auftretende Konzentrationspolarisation gerichtet werden musste. Messungen an einer amalgamierten Platinelektrode ergaben aber, dass bei der verwandten intensiven Rührung die Konzentrationspolarisation bei einer Stromdichte von 10^{-4} Amp./cm^2 nur 4 bis 6 Millivolt betrug. Dies ist ein zu vernachlässigender Effekt gegenüber den bei Stromdichten von 10^{-6} bis 10^{-5} Amp./cm^2 (bezogen auf die ganze Oberfläche der Elektrode) beobachteten Polarisationsspannungen von 100 bis 200 Millivolt. Die Elektrode wurde während der Aufnahme der Stromspannungskurven mit einem binokularen Mikroskop beobachtet.

Die Kohlestäbchen wurden vor dem Einsetzen in die Lösung mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure, Königswasser und destilliertem Wasser abgekocht und gründlich gewaschen. Beim Einsetzen wurden sie mit einer peinlich sauberen Pinzette nur an den Stellen angefasst, die dann mit Picein bedeckt wurden. Die Kohleelektrode wurde vor den Messungen mit der Quecksilberanode kurzgeschlossen.

Von den erhaltenen Stromspannungskurven, die qualitativ das gleiche Bild zeigen, gibt Fig. 1 ein typisches Beispiel. Bei Strom-

dichten von 1 bis $5 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm² erfolgt zunächst ein steiler Anstieg des Potentials, ohne dass eine Quecksilberabscheidung stattfände (Reststrom). Sobald eine Quecksilberabscheidung eintritt, biegt die Kurve scharf ab, wobei Potentialrücksprünge bis zu 40 Millivolt

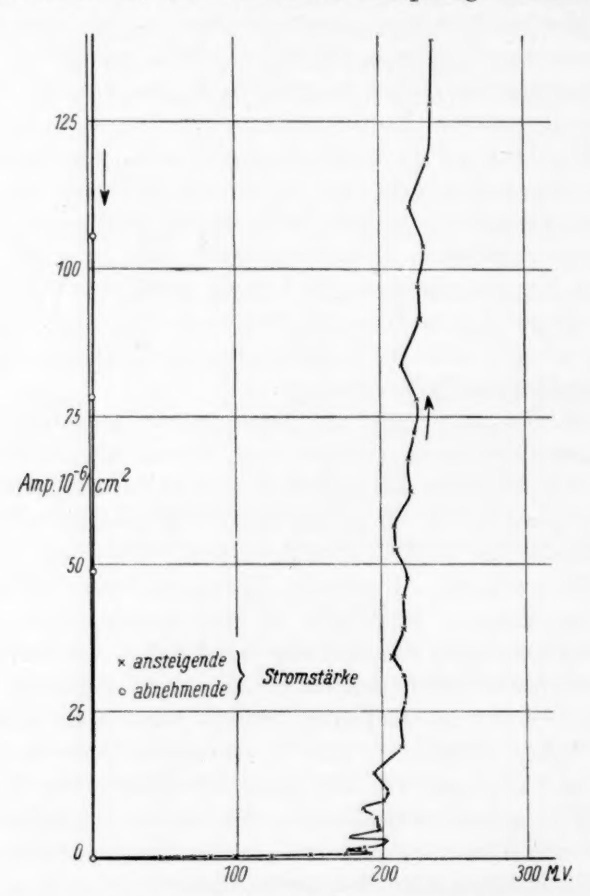


Fig. 1. Abscheidung von Quecksilber aus einer gesättigten Mercuroacetatlösung in 1 norm. Essigsäure an Glanzkohlenstoff (1300° C).

eintreten. Der Strom fliesst jetzt im wesentlichen durch die wenigen noch unsichtbaren Quecksilbertröpfchen, das Potential ist durch die Konzentrationspolarisation an diesen bestimmt. An den übrigen Stellen der Elektrode herrscht weiter die diesem Potential entsprechende Übersättigung. Überlässt man die Zelle sich selbst, so steigt

die Stromstärke und das Kathodenpotential sinkt, beides die Folge der Vergrösserung der Tröpfchen, die schliesslich sichtbar werden.

Durch folgenden Kunstgriff kann man die Bildung neuer Keime erreichen. Wenn man in kurzer Zeitfolge (1 bis 2 Minuten) das Potential durch Erhöhung der Stromdichte zu steigern versucht, so bemerkt man weitere freiwillige Potentialrücksprünge. Jeder Rücksprung erklärt sich durch Bildung neuer Quecksilbertröpfchen, was durch Auswachsenlassen direkt bestätigt werden kann.

Bei höheren Stromdichten (über 10^{-4} Amp./cm^2) werden die Rücksprünge immer weniger gut beobachtbar, denn die durch die kleinen Ungleichmässigkeiten der Rührung verursachten Potentialschwankungen machen sich störend bemerkbar[1]). Die zunehmende Besetzung der Elektrode erstreckt sich oft über ein Potentialbereich von 100 Millivolt, und ist an einzelnen Elektroden, soweit man auf Grund der mikroskopischen Betrachtung urteilen darf, erst bei Potentialen angenähert beendet, die um etwa 0·23 bis 0·27 Volt negativer sind als das Gleichgewichtspotential.

In der Tabelle 1 sind die ersten und zweiten Rücksprünge bei einigen Elektroden zusammengestellt.

Aus der Tabelle ersieht man, dass bei unüberzogenen Kohlestäbchen der erste Rücksprung zwischen 0·140 bis 0·160 Volt eintritt. Bei überzogenen ist der Rücksprung von der Temperatur abhängig, bei der der Kohleüberzug erzeugt wurde. Am niedrigsten liegt der Rücksprung bei den zwischen 800° und 900° erzeugten Glanzkohlenstoffoberflächen, welche das rauheste Aussehen haben, am höchsten bei den bei 1300° erzeugten metallisch glänzenden retortengraphitähnlichen Oberflächen.

Die Sauberkeit der Oberfläche ist bei diesen Versuchen von grösster Wichtigkeit, kleinste Spuren von Verunreinigungen können die Abscheidungsspannung stark herabsetzen. So zeigten bei den ersten Versuchen die Kohleelektroden nicht die beschriebenen Erscheinungen, vielmehr erhielt man schon von dem Gleichgewichtspotential angefangen einen ziemlich raschen Anstieg der Stromstärke. Bei der näheren Untersuchung stellte sich heraus, dass die Kohle-

[1]) Versuche mit mechanischer Rührung führten zu einer Verminderung dieses Effekts. Mechanische Rührung hat aber den Nachteil, dass die Quecksilbertröpfchen, sobald sie eine gewisse Grösse erreicht haben, von der lebhaft bewegten Flüssigkeit von der Elektrode abgerissen werden. Die dadurch bewirkten Änderungen der wirklichen Stromdichte haben noch grössere Unregelmässigkeiten zur Folge.

Tabelle 1.

Nr. der Elektrode	Überzugs-temp. in Grad	Abscheidungspotentiale		Bemerkung
		1. Rücksprung Volt	2. Rücksprung Volt	
	nicht überzogen	0·160	—	
		0·146	0·163	
		0·142	0·157	
		0·140	0·157	
11	860	0·090	—	rauh
25	850	0·100	—	„
25_2	850	0·086	0·090	„
24	1130	0·136	0·151	glatt, glänzend
24_2	1130	0·140	—	„ „
22	1200	0·122	—	ziemlich glänzend
33	1250	0·175	—	glatt, glänzend
20	1300	0·196	—	hoher metallischer Glanz
20_2	1300	0·162	—	glatt, glänzend
29	1300	0·206	0·208	hoher metallischer Glanz
29	1300	0·208	—	Hg mit HNO_3 abgelöst
31	1300	0·167	0·183	glatt, glänzend
35	1300	0·192	0·203	hoher metallischer Glanz
35	1300	0·209	—	Hg mit HNO_3 abgelöst
35_2	1300	0·194	0·204	hoher metallischer Glanz
8	1420	0·136	0·153	glänzend, sehr uneben
12	1420	0·091	0·144	„ „ „

stäbchen beim Einkitten mit Picein mit einer Beinpinzette angefasst worden waren, die vorher zum Anfassen von vergoldeten Gewichten gebraucht worden war. Die ausserordentlich geringen Goldmengen, die auf diese Weise auf die Kohleoberfläche gelangten, reichten schon aus, um eine Quecksilberabscheidung ohne merkliche Übersättigung zu ermöglichen.

Es kam vereinzelt auch später vor, dass bereits im Reststromgebiet eine geringe Quecksilberabscheidung stattfand. Es wurde dann beobachtet, dass die zeitliche Änderung des Potentials je nach seiner Grösse eine verschiedene Richtung hatte. Bis zu 70 bis 80 Millivolt waren die Potentiale, wie im Reststromgebiet im allgemeinen, zeitlich konstant oder zeigten eine schwach ansteigende Tendenz. Bei höheren Potentialen wurde in einigen Fällen, besonders bei nicht überzogenen Kohlen, ein langsames zeitliches Absinken des Potentials bemerkt, was so erklärt werden kann, dass an vereinzelten Stellen, vielleicht an Verletzungen der glatten Oberfläche, bereits Quecksilber abgeschieden

worden war. Wartet man genügend lange, so kann man in diesen Fällen unter dem Mikroskop winzige Quecksilbertröpfchen erkennen. Bei weiterer Steigerung der Stromdichte steigt das Potential aber rasch weiter an, und die Richtungsänderung der Stromspannungskurve erfolgt bei den an der betreffenden Oberfläche auch sonst beobachteten Potentialen.

Die erste Quecksilberabscheidung erfolgt also auf den glattesten Kohleoberflächen bei einer Polarisationsspannung von −0·200 bis −0·210 Volt (vom reversiblen Potential gerechnet), gegenüber dem theoretisch für unbenetzbare Oberflächen geschätzten Wert von −0·34 Volt. Je glatter und glänzender die Kohleoberfläche war, um so mehr näherte sich der experimentell gefundene Wert dem theoretischen. Der Grund für die Abweichung von dem geschätzten Wert der Abscheidungsspannung ist einmal darin zu suchen, dass diese nur grössenordnungsmässig richtig ist, andererseits scheint auch die glatteste Kohleoberfläche noch aktive Stellen zu besitzen, an denen sie vom Quecksilber „benetzt" wird. Es ist natürlich nicht erlaubt, aus dem mikroskopisch gemessenen Randwinkel der Tröpfchen auf die Benetzbarkeit der entsprechenden Stellen zu folgern, denn die aktiven Stellen der Oberfläche, an denen die erste Quecksilberabscheidung erfolgt, sind wohl kleiner als 10^{-7} cm. Das Auftreten von mehreren Rücksprüngen bei verschiedenen Potentialen zeigt das Vorhandensein verschieden aktiver Stellen. An den inaktivsten Stellen der Oberfläche scheint nach der mikroskopischen Beobachtung die Quecksilberabscheidung erst bei einer Polarisationsspannung von −0·230 bis −0·270 Volt zu beginnen.

Zum Vergleich mit der Kohle wurden die Abscheidungsspannungen an Gold, Platin und Tantal bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. An Gold konnte in Übereinstimmung mit den Messungen von VOLMER und WEBER[1]) keine Übersättigung beobachtet werden. Tantal zeigte nach Kohle die höchste Abscheidungsspannung. Platin und Tantal sind also besser von Quecksilber „benetzbar" als Kohle, Gold dagegen vollkommen benetzbar.

Tabelle 2.

Elektrode	Abscheidungsspannung		
Gold	0·0	0·0	—
Platin	21·1	19·8	—
Tantal	59·0	63·0	62·0

[1]) M. VOLMER und A. WEBER, Z. physikal. Ch. (A) **119**, 277. 1926.

Zusammenfassung.

Es wurde das Potential, bei welchem die elektrolytische Quecksilberabscheidung an einer unbenetzbaren Elektrode beginnt, theoretisch aus der Keimbildungsgeschwindigkeit zu —0·34 Volt (gegen das reversible Potential des Quecksilbers in derselben Lösung) geschätzt. Versuche mit Kohleelektroden, die mit Glanzkohlenstoff überzogen waren, ergaben, dass die Quecksilberabscheidung bei den inaktivsten Kohlen doch schon bei einer Polarisationsspannung von —0·21 Volt an einzelnen Stellen der Oberfläche beginnt. Die Abweichung wird darauf zurückgeführt, dass die Kohleoberfläche immer einige aktive Stellen besitzt. An den inaktivsten Stellen der Oberfläche wird Quecksilber erst bei —0·23 bis —0·27 Volt abgeschieden. An Platin und Tantal ist die Abscheidungsspannung viel niedriger als an Kohle, an Gold erfolgt die Abscheidung ohne Übersättigung.

Es ist uns eine angenehme Pflicht für Anregung und stete Förderung dieser Arbeit Herrn Prof. Dr. M. Volmer unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

Berlin-Charlottenburg, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Über die Einwirkung von Wasserstoff auf Holzkohle und aktive Kohle und über die Methansynthese.

Von

E. Berl und R. Bemmann[1]).

(Aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 8. 32.)

Die Druckhydrierung von Holzkohle und aktiver Kohle liefert praktisch ausschliesslich Methan und kann als Methansynthese bezeichnet werden. Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts lässt auf die freie Energie des parakristallinen Kohlenstoffs schliessen. Gewisse Eigenschaften von Holzkohle und aktiver Kohle sowie die Tatsache, dass bei ihrer Hydrierung keine flüssigen Kohlenwasserstoffe entstehen, führen zu dem Schluss, dass diese Kohlen grundsätzlich anders aufgebaut sind, als die natürlichen Kohlen. Es werden Anschauungen über die Struktur der Holzkohlen und aktiven Kohlen sowie über den Reaktionsmechanismus bei ihrer Hydrierung entwickelt.

Eine namhafte Zahl von Forschern hat sich seit den Arbeiten von F. Bergius mit der Aufklärung derjenigen Vorgänge beschäftigt, die man unter dem Namen „Kohleverflüssigung" zusammenfasst. Man hat sich dabei auf die Hydrierung der natürlichen Kohlen beschränkt; dagegen sind diejenigen Kohlesorten, die man als „Holzkohlen" bezeichnet, ferner die aktivierten Kohlen, bisher noch nicht der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff ausgesetzt worden.

Die Holzkohlen und aktiven Kohlen sind aus organischen Substanzen durch die Einwirkung erhöhter Temperatur allein oder im Verein mit chemischen Agenzien (z. B. Zinkchlorid, Phosphorsäure, korrodierende Gase) entstanden. Bei dieser „pyrogenen Inkohlung" findet stets neben Gas- und Teerbildung eine bedeutende Wasserabspaltung statt, wobei das Ausgangsmaterial eine Anreicherung seines Kohlenstoffgehalts erfährt.

Es entstehen im Falle der pyrogenen Inkohlung aber nicht vollkommen amorphe Körper, wie sie Stein- und Braunkohlen darstellen, sondern eine Kohleart, welche sowohl die Röntgeninterferenzen des

---

[1]) Auszug aus der Dissertation des einen von uns.

Graphitgitters[1]), als auch eine mitunter sehr deutliche elektrische Leitfähigkeit aufweist, welche nach ARNDT und POLLACK[2]) ein direktes Mass für den Graphitgehalt einer Kohle darstellt. Jedoch sind Holzkohle und manche aktive Kohlen nicht mit reinem elementarem Graphit identisch, da sie neben Kohlenstoff noch merkliche Mengen Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und ihre elektrische Leitfähigkeit sehr stark hinter der des Graphits zurückbleibt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.

Kohle	% Asche	% C	% H	% O	Spez. Widerstand in Ohm
Aktivierte Torfkohle (I. G.) .	4·3	97·4	2·5	0·1	$8 \cdot 10^{5}$
Aktivierte Torfkohle, entascht	0·02	97·5	2·5	0·0	$2 \cdot 10^{5}$
Lindenholzkohle	3·0	93·3	2·1	4·6	$8 \cdot 10^{6}$
Buchenholzkohle (Merck) . . .	1·7	84·4	3·7	11·9	$1 \cdot 10^{10}$
Graphit	—	—	—	—	$1{\cdot}3 \cdot 10^{2}$

In den Röntgendiagrammen von Holzkohlen und aktiven Kohlen bleibt stets die (110)-Interferenz deutlich sichtbar, selbst wenn die anderen graphitischen Interferenzen mehr oder weniger verschwunden sind. Diese Erscheinung legt den Schluss nahe, dass die kristallographischen Elemente des Graphitgitters, welche die (110)-Interferenz erzeugen, das sind die Sechseckebenen des Graphits[3]), in diesen Kohlen vorgebildet sind, und zwar in der Weise, dass die Randatome dieser Ebenen ganz oder teilweise mit Gruppen besetzt sind, die nicht allein aus Kohlenstoffatomen bestehen; im Innern der Ebenen dagegen liegt gewissermassen echter Graphit vor. Die Anwesenheit von randständigen Gruppen hat auf das Röntgenbild keinen oder nur einen fast unmerklichen Einfluss[4]). Da die elektrische Leitfähigkeit des Graphitgitters in Richtung der Sechseckebenen etwa hundertmal so gross ist, wie senkrecht dazu[5]), müssen randständige Gruppen zwischen zwei benachbarten, in derselben geometrischen Ebene liegenden Sechseckebenen als Übergangswiderstände wirken und demzufolge einen sehr

---

[1]) Siehe die Diagramme bei BARKER, Ind. eng. Chem. **22**, 926. 1930 sowie bei BERL, ANDRESS, REINHARDT und HERBERT, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 273. 1932.
[2]) ARNDT und POLLACK, Z. anorg. Ch. **201**, 181. 1931. [3]) Vgl. die Darstellung der kristallographischen Verhältnisse des Graphitgitters bei U. HOFMANN (Z. angew. Ch. **44**, 841. 1931), daselbst auch weitere Literaturangaben. [4]) BERL, ANDRESS, REINHARDT und HERBERT, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 273. 1932. [5]) OTT, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VII, 2, S. 3.

starken Einfluss auf die Gesamtleitfähigkeit der Kohle besitzen. So erscheint es erklärlich, dass ein verhältnismässig geringer Prozentgehalt der Kohle an Wasserstoff und Sauerstoff eine sehr starke Herabsetzung der Leitfähigkeit zur Folge haben kann. Der Einfluss der Aschenbestandteile kann vernachlässigt werden, da auch weitgehend entaschte Kohlen dasselbe Verhalten zeigen (siehe Tabelle 1).

Die ältere Auffassung, dass die Holzkohlen und aktiven Kohlen ihre vom Graphit abweichenden Eigenschaften einem Gehalt an „amorphem“ Kohlenstoff verdanken, dürfte nach den Untersuchungen von Debye und Scherrer[1]), U. Hofmann[2]), Berl, Andress, Reinhardt und Herbert[3]) kaum mehr zu halten sein. Die Annahme, dass in diesem Kohlematerial etwa eine innige Mischung von elementarem Graphit und bitumenartigen Stoffen vorläge, wird dadurch widerlegt, dass selbst aus verhältnismässig wasserstoff- und sauerstoffreicher Kohle (Buchenholzkohle) mit keinem organischen Lösungsmittel, auch nicht mit Tetralin unter Druck, irgendwelche fassbaren Substanzmengen extrahierbar sind. Rohe und extrahierte Kohle stimmen in allen Eigenschaften überein. Es gelingt nicht, durch Imprägnierung einer gutleitenden Kohle mit Bitumen eine auch nur annähernd so geringe Leitfähigkeit hervorzurufen, wie sie bei gewissen Holzkohlesorten beobachtet wird[4]).

Erhitzt man schlechtleitende, wasserstoff- und sauerstoffreiche Holzkohlen und aktive Kohlen im Stickstoffstrom über 500° C, so findet eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit und des Kohlenstoffgehalts statt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2.

Kohle	Glühtemperatur °C	Spez. Widerstand Ohm/m/mm²	% *C*	% *H*	% *O*
Buchenholzkohle	500	$1 \cdot 10^{10}$	—	—	—
„	750	$2 \cdot 10^{4}$	—	—	—
Aktivierte Torfkohle .	500	$8 \cdot 10^{5}$	97·4	2·5	0·1
„ „	700	$2{\cdot}7 \cdot 10^{3}$	97·9	1·6	0·5
„ „	930	$1 \cdot 10^{3}$	—	—	—
„ „	1100	$3{\cdot}3 \cdot 10^{2}$	98·8	1·2	0·0

[1]) Debye und Scherrer, Physikal. Z. 18, 291. 1917. [2]) U. Hofmann, loc. cit. [3]) Berl, Andress, Reinhardt und Herbert, loc. cit. [4]) Berl, Andress, Reinhardt und Herbert, loc. cit.

Bei 700° C beobachtet man besonders starke Gas-, Teernebel- und Wasserdampfentwicklung, wobei die elektrische Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen ansteigt[1]). Die Bestimmung der Teilchengrösse[2]) aus den Röntgendiagrammen derartig vorbehandelter Kohlen ergibt, dass bei dieser Temperatur noch keine wesentliche Kornvergrösserung des graphitischen Anteils stattfindet. Man wird also die Steigerung der Leitfähigkeit hauptsächlich auf den Wegfall der als Übergangswiderstände wirkenden randständigen Gruppen zurückführen können. Allerdings kann auch ohne Vergrösserung der Einzelkristalle eine Art Sinterung eintreten, derart, dass ein locker zusammenhängendes Pulver in dichte, auch äusserlich kristallin erscheinende Aggregate umgewandelt wird[3]). Besonders auffällig tritt ein derartiger Sinterungsvorgang an den geglühten Kohlen jedoch nicht in Erscheinung, da sie ihrem Aussehen und ihrem Schüttgewicht nach kaum von dem ungeglühten Material zu unterscheiden sind. Steigert man die Temperatur noch höher, so tritt eine weitere, aber verhältnismässig schwächere Erhöhung der Leitfähigkeit ein, und es machen sich Anzeichen für eine beginnende Kornvergrösserung bemerkbar. Auch Kohlen, die mehrere Stunden lang auf 1100° C erhitzt worden sind, enthalten noch einige Zehntel Prozente Wasserstoff[4]). Man kann die geglühten Holzkohlen und die bei hohen Temperaturen erzeugten Kohlen in erster Annäherung als feinverteilten Graphit bezeichnen.

Es zeigt sich, dass eine derartige Kohle sich mit komprimiertem Wasserstoff bereits bei 500° ziemlich leicht hydrieren lässt[5]). Dabei wird nur Methan gebildet, dagegen keine flüssigen Kohlenwasserstoffe. Die Methanbildung ist von einer erheblichen Volumkontraktion begleitet, die sich durch ein entsprechendes Absinken des Gasdruckes bemerkbar macht.

Die geschilderte Reaktion kann also mit der durch die Gleichung

$$C_{\mathrm{Graphit}} + 2\,H_{2_{\mathrm{Gas}}} = CH_{4_{\mathrm{Gas}}} + 20\,500 \text{ cal}$$

wiedergegebenen direkten Methansynthese identifiziert werden.

Die Synthese von Methan aus den Elementen ist von zahlreichen Forschern zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht wor-

1) Vgl. F. Fischer, Ges. Abh. Kenntnis Kohle **4**, 394. Arndt und Pollack, Z. anorg. Ch. **201**, 81. 1931. 2) Diese wird in einer besonderen Abhandlung in dieser Zeitschrift später mitgeteilt werden. 3) U. Hofmann, Z. angew. Ch. **44**, 841. 1931. 4) Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen von Stock, Lux und Rainer, Z. anorg. Ch. **195**, 158. 1931. 5) Beschreibung der einzelnen Versuche siehe weiter unten.

den, hauptsächlich zu dem Zweck, die Lage des Gleichgewichts in dem System Kohlenstoff—Wasserstoff—Methan festzustellen. In Tabelle 3 sind die von den einzelnen Autoren erzielten maximalen Ausbeuten an Methan zusammengestellt worden.

Tabelle 3.

Autoren	Kohlematerial	Temperatur °C	Ausbeute % CH_4	Bemerkungen
Bone und Jerdan[1]	Zuckerkohle	1200	1	
Pring und Hutton[2]	Kohlestäbe	1200	1	
Mayer und Altmayer[3] . . .	C aus CH_4 an Ni	475	51·5	Bodenkörper Ni_3C?
Mayer und Henseling[4] . .	C aus CO an Ni	290	$>$ 90	Bodenkörper Ni_3C
Bone und Coward[5]	Zuckerkohle	1100	0·8	
Pring[6]	Achesongraphit	1050	0·8	
Pring und Fairlie[7]	Achesongraphit	1275	21·5	Hochdruck
Coward und Wilson[8] . . .	Zuckerkohle	850	2·5	
Randall und Mohammad[9].	C aus CO an Ni	780	10·0	Bodenkörper Ni_3C

Zu den Werten der Tabelle 3 ist folgendes zu bemerken: Randall und Mohammad benutzten als Bodenkörper mit Nickel imprägnierten Achesongraphit, auf dem noch weiterer Kohlenstoff durch Zersetzung von Kohlenoxyd niedergeschlagen worden war. H. A. Bahr und Th. Bahr[10]) haben nachgewiesen, dass Nickel bei erhöhter Temperatur mit zerfallendem Kohlenoxyd ein Carbid Ni_3C bildet, welches sich mit Wasserstoff glatt zu Methan umsetzt. Wahrscheinlich enthielt der Bodenkörper bei den Versuchen von Randall und Mohammad Nickelcarbid, so dass das von diesen Forschern beobachtete Methan nicht direkt aus dem elementaren Kohlenstoff entstanden zu sein braucht. Mit demselben Vorbehalt ist die Angabe von Mayer und Henseling aufzunehmen, welche bei 290° C von der Wasserstoffseite her das Methangleichgewicht erreicht haben wollen; denn die genannten Autoren benutzten als Bodenkörper ein bei 250° C mit Kohlenoxyd

[1]) Bone und Jerdan, J. chem. Soc. London 71, 41. 1897. 79, 1042. 1901. [2]) Pring und Hutton, J. chem. Soc. London 89, 1591. 1906. [3]) Mayer und Altmayer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2134. 1906. [4]) Mayer und Henseling, J. Gasbel. 52, 154. 1909. [5]) Bone und Coward, J. chem. Soc. London 93, 1975. 1908. 97, 1219. 1910. [6]) Pring, J. chem. Soc. London 97, 498. 1910. [7]) Pring und Fairlie, J. chem. Soc. London 101, 91. 1912. [8]) Coward und Wilson, J. chem. Soc. London 115, 1380. 1919. [9]) Randall und Mohammad, Ind. eng. Chem. 21, 1048. 1929. [10]) H. A. Bahr und Th. Bahr, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2177. 1928. 63, 99. 1929.

behandeltes Nickelpulver. Auch bei den MAYER-ALTMAYERschen Versuchen liegt die Vermutung nahe, dass der von ihnen angewandte Bodenkörper, ein Nickelkatalysator, an welchem durch Überleiten von Methan Kohlenstoff abgeschieden worden war, nicht frei von Nickelcarbid gewesen ist. R. SCHENCK konnte an Eisen[1]) und Kobalt[2]) Methan unter Bildung der entsprechenden Carbide zersetzen.

Wir versuchten, den fraglichen Versuch von MAYER und ALTMAYER zu reproduzieren und fanden dabei, dass beim Überleiten von Wasserstoff über Nickeltonscherben, an denen vorher Methan zersetzt worden war, bei 500° C ein Gasgemisch erhalten wird, in dem anfänglich das Verhältnis der Konzentrationen von Wasserstoff und Methan den Wert von etwa 1 : 1 erreicht. Die Methanbildung klingt jedoch plötzlich fast vollständig ab (siehe Fig. 1), und zwar lange bevor der

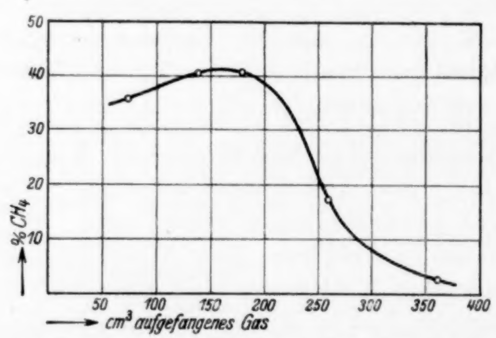


Fig. 1. Methanbildung beim MAYER-ALTMAYERschen Versuch.

gesamte, auf dem Nickel abgeschiedene Kohlenstoffvorrat verbraucht war: Von 0·520 g abgeschiedenem Kohlenstoff wurden nur 0·046 g oder 9% als Methan im übergeleiteten Gas gefunden, während die restlichen 91% offenbar auf dem Katalysator zurückblieben. Der Kohlenstoff ist auf dem Nickelkatalysator also nicht in einheitlicher Form niedergeschlagen worden, sondern wahrscheinlich zum Teil als elementarer Kohlenstoff, zu einem gewissen Prozentsatz aber in carbidischer Bindung an Nickel[3]). Eine direkte Methansynthese liegt bei der Versuchsanordnung von MAYER und ALTMAYER nicht vor. Somit scheiden die von MAYER und ALTMAYER, MAYER und HENSELING, sowie von

[1]) R. SCHENCK, F. KURZEN und H. WESSELKOCK, Z. anorg. Ch. **203**, 159. 1931.
[2]) R. SCHENCK, Z. anorg. Ch. **164**, 313. 1927, ferner R. SCHENCK und H. KLAS, Z. anorg. Ch. **178**, 146. 1929. [3]) Das Carbid selbst wurde bei diesem Versuch nicht isoliert. Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt.

Randall und Mohammad erhaltenen Werte aus dieser Betrachtung aus[1]), und es bleiben als günstigste unter den gesicherten bisherigen Ergebnissen die von Pring und Fairlie erzielten übrig. Sie erhielten 21·5% Methan bei Hochdruck und bei verhältnismässig sehr hoher Temperatur. Dagegen wurde in der vorliegenden Arbeit bei Anwendung vou geglühter Kohle eine Anreicherung des Methans auf 62·5% bei einer Temperatur von nur 500° C erzielt, ebenfalls unter Anwendung von Überdruck.

Um einen Überblick über die bestenfalls erreichbaren Ausbeuten an Methan in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu gewinnen, wurde das thermodynamische Gleichgewicht berechnet. Nach einer von Randall und Mohammad[2]) als beste Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse angegebenen Gleichung ergeben sich die in den

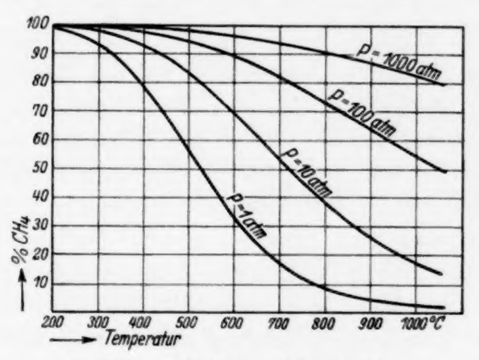


Fig. 2. Methangleichgewicht.

Kurven der Fig. 2 dargestellten Ausbeuten. Diese Werte sind jedoch nur bedingt richtig, denn 1. ist die Kompressibilität der Gase nicht berücksichtigt, und 2. gilt die benutzte Gleichung nur für makrokristallinen Graphit als Bodenkörper. Zu 1. ist zu bemerken, dass die Kompressibilität des Wasserstoffs und Methans bei der in dieser Arbeit meist angewandten Temperatur von 500° so klein ist, dass sie, ohne namhafte Fehler zu verursachen, vernachlässigt werden kann.

Was nun den Einfluss der Natur des Bodenkörpers auf die Lage des Gleichgewichts anbelangt, so muss sich das Gleichgewicht ent-

---

[1]) Die Anwesenheit von Nickelcarbid stellt im übrigen die von Mayer und Altmayer sowie von Randall und Mohammad gefundenen Gleichgewichtskonstanten nicht in Frage, da diese Forscher das Gleichgewicht auch von der Methanseite her erreicht haben. [2]) Randall und Mohammad, loc. cit.

sprechend der Abweichung der freien Energie der als Bodenkörper vorhandenen Kohlenstoffmodifikation von der des makrokristallinen Graphits ändern. Die Versuche in der vorliegenden Arbeit wurden mit geglühter aktiver Kohle als Bodenkörper ausgeführt, welche Kohlensorte aus fast reinem, äusserst fein verteilten Graphit besteht. Es fragt sich also, wie gross die Differenz zwischen der freien Energie von makrokristallinem Graphit und der von „parakristallinem Kohlenstoff" ist. Pring und Fairlie[1]) erhielten über Zuckerkohle einen höheren Prozentsatz an Methan als über Retortengraphit unter sonst gleichen Bedingungen. Nach modernen Anschauungen besteht Zuckerkohle aus sehr fein verteiltem Graphit.

Aus der Arbeit von Pring und Fairlie geht hervor, dass die freie Energie von feinverteiltem Graphit grösser ist, als die von grobkristallinem. Da vom feinverteilten bis zum grobkristallinen Graphit kontinuierliche Übergänge zu finden sind, so werden die Messungen des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Methanbildung demnach mehr oder weniger voneinander abweichende Resultate ergeben müssen, je nachdem, wie die Grösse der Kristallite des Kohlenstoffmaterials beschaffen war, mit dem die einzelnen Forscher arbeiteten. In der Zusammenstellung der Gleichgewichtskonstanten, die Randall und Mohammad nach den Arbeiten anderer Autoren vorgenommen haben, lassen sich hierin begründete Abweichungen finden. Pring und Fairlie fanden sogar in einzelnen Fällen während ein und desselben Versuchs verschiedene Gleichgewichtswerte, und zwar war im Anfang mehr Methan neben Wasserstoff und Kohle beständig als gegen Ende des Versuchs, obgleich Druck und Temperatur konstant gehalten wurden. Diese Erscheinung lässt sich unschwer deuten, wenn man in Betracht zieht, dass diese Forscher bei hohen Temperaturen (1275° C und darüber) arbeiteten, bei denen die Geschwindigkeit der Sammelkristallisation der Kristallite schon ziemlich gross ist. Das bedeutet, dass sich die freie Energie der von ihnen benutzten Zuckerkohle in dem Masse verkleinerte, wie sich in ihr makrokristalliner Graphit bildete.

Es wurde in vorliegender Arbeit versucht, das Gleichgewicht zu erreichen, wobei zum Teil von Methan-Wasserstoffgemischen ausgegangen wurde, die dem errechneten Gleichgewicht nahe lagen. In einer ersten Versuchsreihe wurde bei 180 Atm. und 500° sowohl von der

[1]) Pring und Fairlie, loc. cit.

Seite der methanreicheren, als auch der wasserstoffreicheren Gemische bei einer Gaszusammensetzung von 95% Methan und 5% Wasserstoff ein Zustand erreicht, bei dem sich die Zusammensetzung der Gasphase nicht mehr änderte. Die Rechnung ergab für diese Bedingungen von Druck und Temperatur 95·8% Methan und 4·2% Wasserstoff. In einer zweiten Versuchsreihe wurde festgestellt, dass bei 348 Atm. und 500° das Gleichgewicht bei einer Methankonzentration liegt, die gleich oder höher als 97% ist. Für diese Bedingungen ergab die Rechnung 97·1% Methan und 2·9% Wasserstoff. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten ist unerwartet gut; da die Messgenauigkeit in der verwendeten Apparatur nur mässig war, so dürfen aus dieser Übereinstimmung keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden. Vielleicht kann soviel gefolgert werden, dass die Differenz zwischen der freien Energie von Achesongraphit, auf welche die zur Berechnung herangezogene Gleichung sich bezieht, und derjenigen des Kohlenstoffs, wie er am Ende der Versuchsreihe vorlag, nicht sehr gross sein kann. Das erscheint bemerkenswert, denn der Verteilungsgrad von Achesongraphit und unserer Restkohle ist sehr verschieden: aus röntgenographischen Untersuchungen[1]) geht hervor, dass die Korngrösse von Achesongraphit etwa 10^{-3} cm, die von unserer Restkohle $3 \cdot 10^{-7}$ cm beträgt.

Da die Gleichgewichtsversuche die unter Hochdruckbedingungen günstige Lage des Gleichgewichts bestätigt hatten, wurden noch andere geglühte und ungeglühte aktive Kohlen, sowie Holzkohlen, der Hydrierung unterworfen. Versuche mit Wasserstoff ohne Überdruck hatten trotz langer Dauer keine oder nur minimale Methanbildung zum Ergebnis. Bei der Druckhydrierung aber zeigte es sich, dass diese Kohlen zum Teil recht erhebliche Mengen Methan lieferten. Der Druck wurde von 50 bis 450 Atm., die Temperatur von 350° bis 675° C variiert. Die Gewichtsabnahme der Kohle betrug bis zu 70% und die Methankonzentration liess sich während einzelner Versuche von 0 bis auf fast 80% steigern.

Was die Versuche mit ungeglühten Kohlen anbelangt, so sind diese nur mit gewissen Einschränkungen als Methansynthesen zu bezeichnen, da diese Kohlen aus den weiter oben angeführten Gründen nicht als auch nur annähernd reiner Graphit anzusprechen sind. Die Versuche mit geglühten und mit ungeglühten Kohlen hatten

---

[1]) Vgl. S. 82.

jedoch dasselbe Ergebnis: Stets wurde nur Methan als Hauptprodukt gebildet; in einigen Fällen wurden daneben sehr geringe Mengen Äthan gefunden. Flüssige Kohlenwasserstoffe konnten niemals beobachtet werden. Dass die letzteren intermediär gebildet und in sekundärer Reaktion zu Methan gekrackt worden sind, ist, wie später ausgeführt werden wird, unwahrscheinlich. Auf jeden Fall steht die Abwesenheit von flüssigen Reaktionsprodukten in scharfem Gegensatz zu den Ergebnissen der Hydrierung von natürlichen Kohlen, die sich so leiten lässt, dass über 65% der Ausgangskohle in Benzin umgewandelt werden[1]). Man darf annehmen, dass dieser grundsätzliche Unterschied im Verhalten von natürlichen Kohlen einerseits und Holzkohlen und aktiven Kohlen andererseits in der besonderen Struktur der letzteren begründet liegt, wie sie weiter oben veranschaulicht wurde (vgl. S. 72). Bevor versucht wird, auf Grund der graphitähnlichen Struktur eine Vorstellung über den Hydriermechanismus zu entwickeln, sollen die einzelnen Versuche kurz beschrieben werden.

Beschreibung der Versuche und Untersuchungsmethoden.

Die für die Versuche bei erhöhtem Druck benutzte Apparatur war identisch mit der von uns früher[2]) beschriebenen Hochdruckapparatur für katalytische Versuche. An Stelle der bei jenen Versuchen verwandten Katalysatoren wurden in der vorliegenden Arbeit die zu hydrierenden Kohlen zwischen siebartig durchlochten Kupferscheiben in dem mit Kupfer ausgekleideten Reaktionsrohr gelagert, so dass das Gas leicht hinzutreten konnte. Das Volumen der gesamten Apparatur betrug bei den Versuchen mit strömendem Gas 2,9 Liter. Bei den Versuchen im abgeschlossenen Reaktionsrohr wurden die Ventile, die sich unmittelbar an der Hochdruckbombe befinden, geschlossen. Das Volumen betrug dann 0·142 Liter. Die Temperatur des Reaktionsraums war auf die Länge der Kohlefüllung gleichmässig; die übrigen Teile der Apparatur besassen eine tiefere Temperatur. Die Temperaturkonstanz betrug ±5°. Bei den Versuchen im abgeschlossenen Reaktionsrohr wurde die bei der Methanbildung eintretende Volumkontraktion durch den Druckabfall sehr deutlich; bei den Versuchen mit strömendem Gas, bei denen der Wasserstoff im Vergleich zu der durch die Abmessungen des Reaktionsrohres beschränkten Kohlemenge in

[1]) Krauch und Pier, Z. angew. Ch. 44, 953. 1931. [2]) E. Berl und R. Bemmann, Z. angew. Ch. 44, 34. 1931.

grossem Überschuss vorhanden war, trat der Druckabfall bei der Methanbildung nicht in Erscheinung.

Wegen der selektiven Adsorption von Methan in Methan-Wasserstoffgemischen an Kohle[1]) wurde zwecks Entnahme von Gasproben der gesamte Inhalt der Apparatur nach Beendigung eines Versuchs in einen geräumigen Gasometer abgeblasen, wobei die letzten Anteile durch Erhitzen der Kohle auf 500° C und durch Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsrohr übergetrieben wurden. Das Spülkohlendioxyd wurde vor dem Eintritt des Gases in den Gasometer mit Kalilauge herausgewaschen.

Für die Analyse der Gasproben wurden verschiedene Methoden angewandt. Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Kohlenoxyd wurden wie üblich durch Absorption bestimmt. Wasserstoff wurde durch Absorption mit Palladiumsol ermittelt. Die Bestimmung von Methan und seinen Homologen geschah durch Verbrennung mit Sauerstoff und volumetrische oder gravimetrische Bestimmung der Verbrennungsprodukte; durch Heizwertbestimmung und Kondensationsanalyse wurde das Methan gesondert auf einen Gehalt an höheren Homologen geprüft.

Die chemische Untersuchung des Kohlematerials wurde auf die Aschebestimmung, Bestimmung des Wassergehaltes und Elementaranalyse[2]) ausgedehnt. Diejenigen Kohlen, welche ohne Zersetzung auf dunkle Rotglut erhitzt werden konnten, wurden unmittelbar vor der Verbrennungsanalyse im Verbrennungsrohr im Stickstoffstrom bei 600° bis 700° getrocknet, wobei der Wasserdampf aufgefangen und gewogen wurde. Leicht zersetzliche Kohlen wurden in einem besonderen Versuch bei 350° getrocknet.

Die Bestimmung der Aktivität der Kohlen geschah nach der Methylenblaumethode von Berl, Burkhardt und Herbert[3]). Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde an pulverförmigen gepressten Kohlen vorgenommen[4]).

Die in dieser Arbeit angegebenen Widerstandswerte beziehen sich sämtlich auf den „reduzierten spezifischen Widerstand", der durch Multiplikation des zunächst gefundenen spezifischen Widerstandes mit dem Schüttgewicht der betreffenden Kohle erhalten wird.

---

[1]) Frolich und White, Vortrag auf der Tagung der Am. Chem. Soc. in Cincinnati 1930. [2]) Berl, Schmidt und Winnacker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 83. 1928. [3]) Berl und Herbert, Z. angew. Ch. 43, 904. 1930. [4]) Berl, Andress, Reinhardt und Herbert, loc. cit.

Zur Anfertigung der Röntgendiagramme wurde die fein pulverisierte Kohle mit etwas Gelatinelösung in Stäbchen von 1 mm Durchmesser gebracht. Die Bestrahlung erfolgte mit nickelgefilterter Kupferstrahlung. Teilweise wurden die Diagramme zwecks Berechnung der Korngrösse photometriert. Die Aufnahme der Photometerkurven geschah in einer besonderen, mit einer lichtelektrischen Zelle ausgerüsteten Apparatur[1]). Die rechnerischen Unterlagen für die Indizierung der Diagramme, sowie für die Korngrössenbestimmung werden in einer besonderen Abhandlung in dieser Zeitschrift später mitgeteilt werden.

Einwirkung von Wasserstoff auf Torfkohle ohne Überdruck.

Ausgangsmaterial: 15 g aktivierte Torfkohle mit 6% Wassergehalt, einem spezifischen Widerstand von $8 \cdot 10^5$ Ohm/m/mm² und einer Methylenblauadsorption von 290 mg/g.

Die Kohle wurde in einem elektrisch geheizten Glasrohr bei 500° C mit strömendem Wasserstoff behandelt. Nach 52 Stunden hatten sich rund 50 cm³ Methan gebildet. Der Gewichtsverlust der Kohle betrug 6% und ist gleich dem Feuchtigkeitsgehalt der Ausgangskohle. Die Aktivität der Restkohle entsprach einer Methylenblauadsorption von 220 mg/g. Der spezifische Widerstand betrug $8 \cdot 10^5$ Ohm/m/mm².

Versuche mit erhöhtem Druck.

1. Versuchsreihe zur Bestimmung des Methangleichgewichts.

Ausgangsmaterial: Bei 700° C geglühte aktive Torfkohle. Zusammensetzung: 4·1% Asche. Aschefreie trockene Substanz: 97·9% *C*, 1·6% *H*, 0·5% *O*. Spezifischer Widerstand: $2{\cdot}7 \cdot 10^3$ Ohm/m/mm². Methylenblauadsorption: 164 mg/g.

Von dieser Kohle wurden je 20 g in granulierter Form mit Wasserstoff bzw. Wasserstoff-Methangemischen unter hohem Druck auf 500° erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 niedergelegt.

Die Versuche Nr. 2 bis 7 wurden mit ein und derselben Kohlefüllung durchgeführt, ebenso die Versuche Nr. 8 und 9. Die Restkohle von Versuch Nr. 7 hatte folgende Zusammensetzung: Asche 5·2%. Aschefreie trockene Substanz: 98·7% *C*, 1·3% *H*, 0·0% *O*. Spezifischer Widerstand: $3 \cdot 10^3$ Ohm/m/mm².

[1]) Für freundliche Hilfe bei der Anfertigung und Auswertung der Röntgenaufnahmen und Photometerkurven sind wir Herrn Dipl.-Ing. L. Reinhardt zu Dank verpflichtet.

Tabelle 4.

Vers. Nr.	Temp. °C	Dauer Std.	Anfangsdruck bei 500°	Restdruck in Atm.	Ausgangsgas $(H_2):(CH_4)$	Restgas $(H_2):(CH_4)$
1	500	15	141·5	91	100·0 : 0·0	37·5 : 62·5
2	500	3	182	180	13·4 : 86·6	11·3 : 88·7
3	500	10	181	179	12·4 : 87·6	10·3 : 89·7
4	500	22	180	177	9·0 : 91·0	7·1 : 92·9
5	500	6·5	180	180	3·7 : 96·3	5·2 : 94·8
6	500	12	180	180	3·7 : 96·3	5·0 : 95·0
7	500	12	180	180	5·4 : 94·4	5·0 : 95·0
8	500	10	349	348	3·7 : 96·3	3·0 : 97·0
9	500	11	350	347	3·9 : 96·1	3·0 : 97·0

Aus den Versuchen Nr. 5, 6 und 7 geht hervor, dass das Gleichgewicht bei 180 Atm. und 500° bei 95% Methan und 5% Wasserstoff liegt. Die Versuche Nr. 8 und 9 zeigen, dass bei 348 Atm. und 500° das Gleichgewicht bei einer Methankonzentration liegt, die gleich oder grösser als 97% ist.

2. Versuche mit verschiedenen Kohlen.

Es wurden verschiedene Holzkohlen und aktive Kohlen der Druckhydrierung mit reinem Wasserstoff unterworfen. Ihre Eigenschaften und Zusammensetzungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Kohlensorte	% Asche	% C	% H	% O	Spez. Widerstand Ohm/m/mm²	Methylenblauadsorption mg/g
Lindenholzkohle	3·0	93·3	2·1	4·6	$8 \cdot 10^{6}$	8
Buchenholzkohle	1·7	84·4	3·7	11·9	$1 \cdot 10^{10}$	0
Aktivierte Torfkohle	4·3	97·4	2·5	0·1	$8 \cdot 10^{5}$	290
Aktivierte Torfkohle[1]	0·02	97·5	2·5	0·0	$3 \cdot 10^{5}$	140
Säureteerkohle[2]	6·8	98·9	1·0	0·1	$3 \cdot 10^{2}$	890
Kohlenoxydkohle[3]	0·3	99·8	0·2	0·0	$5·5 \cdot 10^{2}$	50

Das Ergebnis der Hydrierung dieser Kohlen ist in der Tabelle 6 wiedergegeben.

---

[1]) Diese Kohle wurde durch Extraktion mit Salzsäure und Abrauchen mit Flusssäure entascht. [2]) Hergestellt aus Säureteer nach dem BERLschen Verfahren durch Kaliaktivierung bei 930° C. [3]) Durch Zersetzung von Kohlenoxyd bei 500° C und gewöhnlichem Druck über BRANDschem Eisenoxyd erhalten und mit Salz- und Flusssäure gereinigt.

Tabelle 6.

Vers. Nr.	Kohlensorte	Einwaage g	Rückwaage g	Gewichtsabnahme g	Gewichtsabnahme %	Reakt.-Temp. °C	Dauer Std.
10	Lindenholzkohle[1]	7·5	3·6	3·9	52	500	1
11	Buchenholzkohle	10·0	4·2	5·8	58	500	1
12	Akt. Torfkohle roh	10·0	5·6	4·4	44	500	1
13	„ „ „	15·0	12·9	2·1	14	500	50
14	„ „ entascht . .	10·0	4·2	5·8	58	500	90
15	Säureteerkohle	4·0	3·7	0·3	7·5	500	5
16	Kohlenoxydkohle	4·0	3·7	0·3	7·5	500	24

Vers. Nr.	Kohlensorte	H_2-Druck Atm. bei 20° C	Restgaszusammensetzung % H_2	% CH_4	% C_nH_m[2]	CH_4-Bildung cm³
10	Lindenholzkohle[1]	140	98·2	1·8	0·0	6700
11	Buchenholzkohle	181	58·7	41·3	0·0	10250
12	Akt. Torfkohle roh	215	58·5	41·5	0·0	7500
13	„ „ „	50	20·3	79·7	0·7[3]	—
14	„ „ entascht . .	184	21·8	78·2	0·6[3]	—
15	Säureteerkohle	205	97·2	2·8	0·0	630
16	Kohlenoxydkohle	223	98·6	1·4	0·0	358

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Restkohlen sind in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7.

Vers. Nr.	Kohlensorte	Gewichtsabnahme %	% Asche	% C	% H	% O	Spez. Widerstand Ohm/m/mm²	Methylenblau-adsorption mg/g
10	Lindenholzkohle	52	6·7	98·0	1·9	0·1	$8 \cdot 10^6$	0
13	Akt. Torfkohle	14	4·7	—	—	—	—	126
14	„ „ entascht	58	0·05	98·4	1·6	0·0	$6 \cdot 10^4$	28
15	Säureteerkohle	7·5	6·8	—	—	—	$4·6 \cdot 10^2$	627

3. Versuche mit geglühten Kohlen.

Aktivierte Torfkohle und Lindenholzkohle wurde in einem Strom von reinem Stickstoff je 3 Stunden lang geglüht. Zusammensetzung und Eigenschaften der geglühten Kohlen sind in Tabelle 2 auf S. 73 enthalten. Das Ergebnis der Hydrierungsversuche zeigt die Tabelle 8.

[1]) Versuch Nr. 10 wurde mit strömendem Wasserstoff ausgeführt, die übrigen Versuche im abgeschlossenen Reaktionsrohr. [2]) In Prozenten des Methans. [3]) Äthan.

Tabelle 8.

Vers. Nr.	Kohlensorte	Glühtemp. °C	Einwaage g	Reakt.-Temp. °C	Dauer Std.	H_2-Druck Atm. b. 20° C	Restgas-zusammensetzung % H_2	% CH_4	% C_nH_m	Methanbildung cm³
17	Akt. Torfkohle . .	700	20	500	3	237	77·3	22·7	0·0	6500
18	„ „ . .	930	20	500	3	225	93·6	6·4	0·0	1600
19	„ „ . .	1100	20	500	3	247	97·9	2·1	0·0	630
20	Lindenholzkohle[1]	750	7·9	500	1	140	99·8	0·2	0·0	730

4. Versuche bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 9.

Vers. Nr.	Kohlensorte	Glühtemp. °C	Einwaage g	Reakt.-Temp. °C	Dauer Std.	H_2-Druck Atm. bei 20° C	Restgas-zusammensetzung % H_2	% CH_4	% C_nH_m
21	Akt. Torfkohle	500	15	350	5	172	48·0	52·0	0·0
22	„ „	750	20	400	1½	200	99·1	0·9	0·0
23	„ „	750	20	500	3	237	77·3	22·7	0·0
24	„ „	500	12	675	2½	100	52·0	48·0	0·0

5. Versuche zur möglichst weitgehenden Hydrierung der Kohlen.

Die Restkohlen der Versuche Nr. 12 (aktivierte Torfkohle), Nr. 14 (entaschte Torfkohle) und Nr. 11 (Buchenholzkohle) wurden zu wiederholten Malen mit frischem komprimiertem Wasserstoff bei 500° behandelt. Schon bei der zweiten Wiederholung wurde trotz langer Versuchsdauer (bis 70 Stunden) nur noch geringe Methanbildung beobachtet. Eine dritte und vierte Behandlung mit frischem Wasserstoff hatte keine merkliche Methanbildung und Gewichtsabnahme mehr zur Folge. Die Tabelle 10 zeigt die Zusammensetzung und die Eigenschaften der schliesslich erhaltenen Restkohlen.

Tabelle 10.

Kohlensorte	Gewichtsabnahme[2] %	% Asche	% C	% H	% O	Spez. Widerstand Ohm/m/mm²	Methylenblau-adsorption mg/g
Akt. Torfkohle roh . . .	65	11·3	98·7	1·3	0·0	$2·2 \cdot 10^7$	0
„ „ entascht	69	0·06	98·4	1·6	0·0	$6 \cdot 10^4$	0
Buchenholzkohle	65	5·2	97·9	1·7	0·4	$5 \cdot 10^9$	0

[1]) Versuch Nr. 20 wurde mit strömendem Wasserstoff ausgeführt. [2]) Auf die unhydrierte Kohle bezogen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Bei den einzelnen Versuchen ist ein starker Unterschied in der Methanbildungsgeschwindigkeit festzustellen. Eingehende Untersuchungen über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Druck und Temperatur wurden in der vorliegenden Arbeit nicht angestellt. Indessen geht aus obigen Versuchen hervor, dass ungeglühte Kohlen sich bei 350° etwa ebenso schnell hydrieren lassen wie bei 675° C. Bei geglühten Kohlen ist eine Proportionalität zwischen Hydriertemperatur und Hydriergeschwindigkeit vorhanden (vgl. Tabelle 9). Der Einfluss des Druckes ist im Gebiet niedriger Drucke sehr deutlich (vgl. Hydrierversuch ohne Überdruck mit dem Versuch Nr. 13, Tabelle 6). Zwischen Versuchen bei 50 und 200 Atm. ist jedoch kein augenfälliger Unterschied zu bemerken. Einen sehr grossen Einfluss auf die Methanbildungsgeschwindigkeit hat die Natur der Kohle. Die Hydrierung der Kohlen vollzieht sich an der Grenzfläche der festen und gasförmigen Phase. Die Hydriergeschwindigkeit ist neben anderen Faktoren von der Grösse dieser Grenzfläche, d. h. von der Oberfläche der Kohle abhängig. Es liegt nahe, die Hydriergeschwindigkeit einer Kohle mit ihrer Aktivität, die durch Adsorptionsfähigkeit gegen Methylenblau gemessen wird, in Beziehung zu bringen. Eine einfache Proportionalität zwischen Aktivität und Hydrierbarkeit besteht jedoch nicht, wie die Tabelle 11 zeigt.

Tabelle 11.

Vers. Nr.	Kohlensorte	Methylenblauads. mg/g	Kristallitgrösse[1] cm	Kohlemenge in g	H_2-Druck in Atm.	Temp. °C	Vers. Dauer Std.	Methanbildung cm³	
								gesamt	je g und Std.[2]
11	Buchenholzkohle .	0	$1 \cdot 10^{-7}$	10	181	500	1	10250	1025
16	Kohlenoxydkohle .	50	$1 \cdot 10^{-5}$	4	223	500	24	358	3·8
12	Akt. Torfkohle . .	290	$1 \cdot 10^{-7}$	10	215	500	1	7500	750
15	Säureteerkohle . .	890	$1 \cdot 10^{-6}$	4	205	500	5	630	31·5

Man beachte, dass Buchenholzkohle mit der Methylenblauadsorption Null die grösste Methanmenge liefert, die hochaktive Säureteerkohle (890 mg Methylenblauaufnahme pro Gramm) dagegen nur sehr schwierig hydrierbar ist.

[1]) Aus den Photometerkurven der Röntgendiagramme geschätzt. [2]) Die Zahlen in dieser Spalte sind durch eine nicht ganz korrekte Extrapolation aus denjenigen der vorhergehenden Spalte gewonnen, geben aber für Vergleichszwecke ein deutlicheres Bild als diese.

Dagegen scheint eine gewisse Abhängigkeit zwischen Hydrierbarkeit und Korngrösse einer Kohle zu bestehen, wenn man z. B. die Zahlen für Kohlenoxydkohle und aktivierte Torfkohle miteinander vergleicht. Diese Proportionalität erscheint jedoch unvollkommen, wenn man die Säureteerkohle mit in den Vergleich einbezieht. Es sei bemerkt, dass die Grösse der Einzelkristallite kein Mass für den Dispersitätsgrad einer Kohle zu sein braucht, da die Einzelkristallite locker gelagert, aber auch in dichten Aggregaten angeordnet sein können[1]).

Die schwer hydrierbaren Kohlen zeichnen sich durch hohen Kohlenstoffgehalt und gute elektrische Leitfähigkeit (= weitgehende Graphitierung) aus, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt (Tabelle 12).

Tabelle 12.

Vers. Nr.	Kohlensorte	Hydrier-geschwindigkeit cm^3 CH_4/g und Std.[2])	Zusammensetzung % C	% H	% O	Spez. Widerstand Ohm/m/mm²
16	Kohlenoxydkohle . .	3·8	99·8	0·2	0·0	5·5 · 10^2
15	Säureteerkohle	31·5	98·9	1·0	0·1	3 · 10^2
12	Aktivierte Torfkohle	750	97·4	2·5	0·1	8 · 10^5
11	Buchenholzkohle . . .	1025	84·4	3·7	11·9	1 · 10^{10}

Wie bereits weiter oben (siehe Tabelle 2, S. 73) gezeigt wurde, findet beim Glühen von Holzkohle und aktivierter Torfkohle ein Ansteigen des Kohlenstoffgehalts und der Leitfähigkeit statt. Es ergibt sich nun, dass geglühte Kohlen schwerer hydrierbar sind als ungeglühte, und zwar ist die Hydriergeschwindigkeit um so kleiner, je

Tabelle 13.

Versuch Nr.	Kohlensorte	Glühtemp. °C	Methanbildung je g und Std. cm^3 [3])
10	Lindenholzkohle[4])	etwa 500	894
20	„ „	750	92·5
12	Aktivierte Torfkohle . . .	etwa 500	750
17	„ „ . . .	700	108
18	„ „ . . .	930	26·6
19	„ „ . . .	1100	10·5

[1]) Vgl. S. 74. [2]) Siehe letzte Spalte von Tabelle 11. [3]) Siehe Anm. 2 auf S. 86, Bemerkung zu Tabelle 11. [4]) Versuch Nr. 10 und 20 wurden mit strömendem Wasserstoff ausgeführt.

höher die Glühtemperatur war. Es sei auf die weiter oben (vgl. S. 83) erörterte Möglichkeit der Sinterung der Kohle beim Glühen noch einmal kurz hingewiesen (vgl. Tabelle 13).

Es ist bemerkenswert, dass bei allen Hydrierungsversuchen stets eine gewisse Menge Restkohle übrigbleibt, welche nicht weiter hydrierbar ist. Diese Restkohle unterscheidet sich in bezug auf Aussehen, elektrische Leitfähigkeit, in manchen Fälleu auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung nicht wesentlich von der Ausgangskohle (siehe Tabelle 14). Die einzelnen Kohlestückchen haben entsprechend dem Gewichtsverlust der gesamten Kohle bedeutend an Grösse abgenommen, der Aschegehalt ist gestiegen.

Tabelle 14.

Kohlensorte	Hydrierungsgrad %	Asche in %	% *C*	% *H*	% *O*	Spez. Widerstand Ohm/m/mm²
Akt. Torfkohle entascht	0	0·02	97·5	2·5	0·0	$2 \cdot 10^5$
„ „ „	69	0·06	98·4	1·6	0·0	$6 \cdot 10^4$
Akt. Torfkohle	0	4·3	97·4	2·5	0·1	$8 \cdot 10^5$
„ „	65	11·3	98·7	1·3	0·0	$2{\cdot}2 \cdot 10^7$
Lindenholzkohle	0	3·0	93·3	2·1	4·6	$8 \cdot 10^6$
„	52	6·7	98·0	1·9	0·1	$8 \cdot 10^6$
Buchenholzkohle	0	1·7	84·4	3·7	11·9	$1 \cdot 10^{10}$
„	65	5·2	97·9	1·7	0·4	$5 \cdot 10^9$

Verändert hat sich durch die Hydrierung die Aktivität der Kohlen (siehe Tabelle 15); sämtliche aktive Kohlen haben einen Teil oder den ganzen Betrag ihrer Aktivität verloren.

Tabelle 15.

Kohlensorte	Hydrierungsgrad in %	Methylenblauadsorption mg/g
Buchenholzkohle	0	0
„	65	0
Aktivierte Torfkohle	0	290
„ „ [1]) . . .	0	220
„ „ . . .	14	126
„ „ . . .	65	0
Säureteerkohle	0	890
„	7·5	627

[1]) Hydrierungsversuch ohne Überdruck.

Selbst wenn die Behandlung mit Wasserstoff ohne Überdruck geschieht und eine Gewichtsabnahme der Kohle nicht festzustellen ist, lässt die Aktivität der Kohle deutlich nach.

Verändert hat sich auch das Röntgendiagramm: Das Diagramm der Restkohlen zeigt beim Vergleich mit dem der Ausgangskohlen eine Verstärkung und Verschärfung einzelner Interferenzen[1]); die photometrische Auswertung ergibt eine deutliche Kornvergrösserung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Kohle um so leichter hydrierbar ist, je weniger weit die Graphitierung fortgeschritten ist und je mehr Wasserstoff und Sauerstoff sie enthält. Dies legt den Schluss nahe, dass die Einwirkung des Wasserstoffs auf die Kohle bei den randständigen Gruppen beginnt, indem diese abgetrennt und hydriert werden. Da sie kaum mehr als 1 Atom Kohlenstoff enthalten — es handelt sich wahrscheinlich um Gruppierungen wie $-CH$, $-CH_2$, $-CH_3$, daneben $-CO$ und $-CO_2$[2]) —, so erscheint das Auftreten von Methan als praktisch einzigem Hydrierungsprodukt erklärlich. An die durch Lostrennung der Randgruppen gebildeten ungesättigten Stellen, sowie an die von vornherein existierenden ungesättigten Kohlenstoffatome lagert sich Wasserstoff an. Es entstehen neue Randgruppen, welche der Ablösung und Hydrierung unterliegen usw. So werden die C-Atome in Methan umgewandelt und nach und nach die ganze aus Kohlenstoffsechseckringen bestehende Ebene aufgezehrt. Die Hydrierung des Kohlenstoffs verläuft über die Zwischenstufe der freien Radikale: Methin $>CH$, Methylen $>CH_2$, Methyl$-CH_3$. Das intermediäre Auftreten mehrgliedriger Radikale ist nicht anzunehmen, da im Endprodukt keine höheren Kohlenwasserstoffe ausser sehr geringen Mengen Äthan gefunden wurden, auch nicht bei den Versuchen bei niedrigen Temperaturen (350°). Die Annahme, dass eine Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Wasserstoff unter Druck und Temperaturen von 350° unter ausschliesslicher Bildung von Methan verlaufen sollte, ist abzulehnen.

Wenn die Hydrierung an den ungesättigten Stellen ihren Anfang nimmt, so müssten besonders aktive Kohlen sehr leicht hydrierbar sein, da sie nach Vorstellung namhafter Forscher[3]) verhältnismässig viele ungesättigte Kohlenstoffatome in ihrer Oberfläche enthalten,

---

[1]) Näheres wird in einer besonderen Abhandlung in dieser Zeitschrift später mitgeteilt werden. [2]) Vgl. N. Schilow, H. Schatunowskaja und K. Schmutow, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 211. 1930. [3]) Z. B.: O. Ruff, Koll. Z. **38**, 174. 1926.

welche dem Wasserstoff Angriffspunkte darbieten. In Wirklichkeit besteht jedoch eine Proportionalität zwischen Aktivität und Hydrierbarkeit einer Kohle keineswegs. Für diesen scheinbaren Widerspruch gibt es folgende Erklärungsmöglichkeiten:

1. Die ungesättigten Stellen des Materials können auf vorhandene Methanmoleküle eine so stark adsorbierende Wirkung ausüben, dass eine Blockierung der Kohleoberfläche für den Zutritt von Wasserstoff eintritt. Dass Methan von Holzkohle unter Hochdruckbedingungen selektiv aus einem Gemisch von Wasserstoff und Methan adsorbiert wird, zeigten FROLICH und WHITE[1]).

2. An den ungesättigten Stellen der *A*-Kohle muss die Bildungswärme des Methans stark erhöht sein, und zwar für jede Valenz eines ungesättigten Kohlenstoffatoms, die nicht im Graphitgitter abgesättigt ist, um den vierten Teil der Sublimationswärme des Kohlenstoffs, also um rund 42500 cal. Ferner können die Wasserstoffmoleküle durch die Adsorptionswirkung der ungesättigten Stellen aktiviert werden. An den ungesättigten Atomen der Kohleoberfläche wird die Methanbildung sehr stark exotherm und rasch verlaufen, wodurch in ihrer Nähe starke lokale Überhitzungen eintreten. Diese bewirken eine Art von Sammelkristallisation, die einen Umbau des Kristallgitters zur Folge hat, derart, dass etwa noch vorhandene, wie auch neugebildete ungesättigte Kohlenstoffatome so in den Kristallverband eingebaut werden, dass sämtliche Valenzen gittermässig abgesättigt sind[2]). Diese Erscheinung kann auch mit Kornvergrösserung[3]) und Sinterung verbunden sein.

Die an den hydrierten Kohlen beobachteten Eigenschaftsänderungen (Inaktivwerden, Kornvergrösserung) lassen die zweite Erklä-

---

[1]) FROLICH und WHITE, Vortrag auf der Tagung der Am. Chem. Soc. in Cincinnati 1930. [2]) Die Verhältnisse liegen offenbar ganz ähnlich wie bei dem häufig beobachteten Inaktivwerden hochaktiver Kontaktstoffe durch eintretende lokale Überhitzungen bei exothermen katalytischen Reaktionen. [3]) Diese Kornvergrösserung kann möglicherweise nur scheinbar sein insofern, als in der Ausgangskohle Kristallite von verschiedener Grösse nebeneinander vorgelegen haben; bei der röntgenographischen Korngrössebestimmung wird nur eine mittlere Grösse gefunden. Im Verlauf der Hydrierung werden die kleineren Kristallite vorzugsweise vom Wasserstoff aufgezehrt, während die grösseren sich in der Restkohle anreichern. Die Sammelkristallisation kann auch ohne die Folgen lokaler Überhitzungen durch den Wasserstoff allein bewirkt werden. Die Reaktion $C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$ ist umkehrbar. Da nun kleinere Kristalle einen höheren Betrag an freier Energie besitzen als grössere, so werden die ersteren im Laufe der Zeit zugunsten der grösseren verschwinden.

rungsmöglichkeit bevorzugen, zumal auch beim Glühen mancher aktiver Kohlen im inerten Gasstrom sich die Aktivität, das ist die Zahl der aktiven Stellen weitgehend vermindert (vgl. Tabelle 16).

Tabelle 16.

Kohlensorte	Glühtemp. °C	Methylenblau-adsorption mg/g
Aktivierte Torfkohle	-	315
„ „	700	171
„ „	930	137
„ „	1100	110

Die bei 500° hydrierten Kohlen lassen sich auch hinsichtlich ihrer Reaktionsträgheit mit einer bei 1100° geglühten nicht hydrierten Kohle vergleichen. Zwar ist die elektrische Leitfähigkeit der Restkohle geringer als die einer hochgeglühten Kohle. Dies lässt sich damit erklären, dass die Überhitzungen nur auf enge Bezirke begrenzt sind, während die Kohle in ihrer Masse unverändert bleibt. Bei den sogenannten Säureteerkohlen dagegen bleibt die Aktivität beim Glühen in vollem Masse erhalten[1]). Diese durch Kaliaktivierung dargestellten hochaktiven Kohlen nehmen eine Sonderstellung unter den aktiven Kohlen ein.

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass die Einwirkung von Wasserstoff auf Holzkohle einen Gegensatz zum Aktivierungsprozess mittels oxydierenden Gasen (Kohlendioxyd, Wasserdampf) bildet: Bei der oxydierenden Korrosion werden inaktive Kohlen aktiv, während bei der hydrierenden Korrosion aktive Kohlen ihre Aktivität verlieren. Aus der Untersuchung von E. Berl und E. Weingärtner[2]) über die Selbstentzündungstemperaturen verschiedener aktiver Kohlen geht hervor, dass die Aktivität einen begünstigenden Einfluss auf die Oxydationsfähigkeit einer Kohle ausübt. Es muss also ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Schema der Kohlevergasung durch Hydrierung und Oxydation bestehen. Vielleicht ist dieser Unterschied durch die verschiedenen energetischen Verhältnisse und durch die ungleiche Wertigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff bedingt. Wenn auch den beiden Oxydationsstufen: Kohlendioxyd CO_2 und Kohlenoxyd CO das Methan CH_4 und das Methylen CH_2 bei der Hydrierung

[1]) E. Berl und L. Reinhardt, unveröffentlichte Versuche. [2]) E. Berl und E. Weingärtner, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 315. 1932.

in einer gewissen Analogie gegenüber stehen, so ist doch von einer etwa durch die Gleichung $2CH_2 \rightleftarrows C + CH_4$ wiedergegebenen, der bekannten Reaktion der Oxyde $2CO \rightleftarrows C + CO_2$ entsprechenden Beziehung nichts bekannt. Im übrigen wird ein Vergleich zwischen der Oxydation und der Hydrierung des Kohlenstoffs dadurch erschwert, dass der Mechanismus der Kohlenstoffoxydation zur Zeit umstritten ist. Während Versuche von E. Berl und K. Barth[1]) darauf hinzudeuten scheinen, dass aus Kohlenstoff und Sauerstoff unmittelbar nur Kohlenoxyd gebildet wird (Cyanverbrennung), schliesst N. Schilow[2]) aus seinen Arbeiten über die Oberflächenoxyde der Kohle, dass je nach der Temperatur das Monoxyd oder das Dioxyd das primäre Oxydationsprodukt des Kohlenstoffs ist. Untersuchungen von A. Eucken[3]) und L. Meyer[4]) ergeben, dass die beiden Oxydationsstufen gleichzeitig gebildet werden, wobei der Angriff des Sauerstoffs nicht an den ungesättigten Atomen der Oberfläche zu beginnen braucht.

Zusammenfassung.

1. Holzkohlen und aktive Kohlen haben eine graphitähnliche Struktur; die Ränder der Kohlenstoffsechseckebenen sind mit wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gruppen besetzt. Geglühte oder bei hohen Temperaturen hergestellte Kohlen sind als annähernd reiner parakristalliner Kohlenstoff anzusehen.

2. Bei der Druckhydrierung von Holzkohlen und aktiven Kohlen entsteht in hoher Ausbeute praktisch nur Methan; bezüglich der geglühten Kohlen kann von einer direkten Methansynthese gesprochen werden, die bei niedrigeren Temperaturen und mit grösserer Methanausbeute durchführbar ist, als in früheren Arbeiten über diesen Gegenstand gefunden wurde.

3. Wird bei der Methansynthese ein durch Zersetzung kohlenstoffhaltiger Gase an Nickel erhaltener Bodenkörper benutzt, so verläuft die Methanbildung über das Nickelcarbid Ni_3C, ist demnach nicht als direkte Synthese zu bezeichnen.

4. Unter erhöhtem Druck wurde ein Gleichgewicht zwischen parakristallinem Kohlenstoff, Methan und Wasserstoff erreicht, das mit dem aus bereits bekannten Daten berechneten übereinstimmt. Da diese Daten sich auf makrokristallinen Graphit als Bodenkörper be-

---

[1]) E. Berl und K. Barth, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 211. 1931.
[2]) N. Schilow, H. Schatunowskaja und K. Schmutow, loc. cit. [3]) A. Eucken, Z. angew. Ch. **43**, 986. 1930. [4]) L. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 385. 1932.

ziehen, kann die Differenz zwischen der freien Energie von parakristallinem Kohlenstoff und makrokristallinem Graphit nicht sehr gross sein.

5. Zwischen pyrogen und natürlich inkohltem Material (z. B. Steinkohle) besteht ein grundsätzlicher Unterschied: ersteres liefert bei der Hydrierung ausschliesslich Methan, letzteres einen erheblichen Prozentsatz an flüssigen Kohlenwasserstoffen.

6. Die Hydriergeschwindigkeit von Holzkohlen und aktiven Kohlen ist abhängig von Druck und Temperatur, sowie von der Natur der Kohlen. Von grossem Einfluss ist vor allem der Graphitierungsgrad, während erhöhte Aktivität die Methanbildung nicht begünstigt. Der Angriff des Wasserstoffs beginnt an den Randgruppen und ungesättigten Stellen, wobei lokale Überhitzungen auftreten; hierdurch werden die Aktivität der Restkohle vermindert und die Dimensionen der Einzelkristallite vergrössert.

7. Unter den aktiven Kohlen nehmen die durch Kaliaktivierung hergestellten sogenannten Säureteerkohlen eine Sonderstellung ein.

8. Zwischen dem Mechanismus der Kohlenstoffhydrierung und dem der Kohlenstoffoxydation bestehen wahrscheinlich prinzipielle Unterschiede.

Die Untersuchungen wurden ermöglicht dadurch, dass uns von seiten der I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh., insbesondere Herrn Direktor Dr. Ing. e. h. Lappe, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Apparate zur Verfügung gestellt wurden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Die Geschwindigkeit der Auflösung des Carbonyleisens in Salz- und Schwefelsäure.

Von

M. Centnerszwer und M. Straumanis.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 8. 32.)

Das Verhalten des Carbonyleisens in Salz- und Schwefelsäure wurde untersucht.

Bringt man reines Zink, Cadmium und Eisen der Marke „Kahlbaum“ in verdünnte Schwefelsäure, so geht das Zink verhältnismässig schnell in Lösung, das Cadmium viel langsamer, das Eisen dagegen, auch nach längerer Zeit, nur sehr träge. Die Ursache dieses Verhaltens findet man sofort, wenn man die Stellung dieser Metalle in der Spannungsreihe betrachtet. In $^1/_2$ norm. Schwefelsäure nehmen sie etwa folgende Potentiale an: $Zn - 0{\cdot}71$, $Cd - 0{\cdot}44$ und $Fe - 0{\cdot}23$ Volt. Die Auflösung des Zinks kann deshalb durch viele edlere Metalle beschleunigt werden, welche mit ersterem Lokalelemente bilden; viel geringer ist die Kraft der Elemente mit Cadmium als Anode, wie auch die Zahl der edleren Metalle, die solche Elemente mit dem Cadmium zu bilden vermögen, viel kleiner ist und noch schlechter steht es in dieser Hinsicht mit dem Eisen. Deshalb ist die Widerstandsfähigkeit eines Metalls gegenüber H_2-entwickelnden Säuren um so geringer, je unedler das betreffende Metall ist. Aus demselben Grund gelingt es nicht z. B. ein Zink durch fraktionierte Destillation herzustellen, das sich in konzentrierteren Säuren nur langsam lösen würde: denn schon die geringsten Spuren von Beimengungen liefern merkliche EMK mit dem Grundmetall und rufen dessen stürmische Auflösung hervor. Die Möglichkeit der Herzstellung reiner, in Säuren schwer löslicher Metalle wächst aber, wenn man edlere Metalle wählt. Aus diesem Grunde wurde das Verhalten des reinsten zur Zeit vorhandenen Eisens, des Carbonyleisens gegenüber Säuren untersucht.

Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Direktors Dr. h. c. A. Mittasch von der I. G. Farbenindustrie A.-G. erhielten wir im Jahre 1928 reines Carbonyleisenblech (1·8 mm dick), welches wir in bezug auf seine Widerstandsfähigkeit gegenüber Salz- und Schwefelsäure prüfen konnten. In der Tat erwies sich dieses Eisen als so widerstandsfähig, dass es von verdünnten Säuren nicht merklich angegriffen wurde. Um

messbare Lösungsgeschwindigkeiten zu erhalten, mussten Säuren in einer Konzentration von 6- bis 12 norm. angewandt werden.

Die Methode der Untersuchung war dieselbe, welche wir in unseren früheren Arbeiten verwendet haben[1]). Es wurde zu bestimmten Zeiten t das ausgeschiedene Volumen Wasserstoff v gemessen und daraus die mittlere Geschwindigkeit der Auflösung $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ in Kubikmillimeter in der Minute pro Quadratzentimeter der sich lösenden Oberfläche berechnet. Die Resultate sind in folgenden Tabellen niedergelegt.

Tabelle 1 (Kurve 1). Lösungsgeschwindigkeit des Carbonyleisens in 10 norm. HCl bei 25°. Volumen der Säure 200 cm³. Zahl der Umdrehungen 140 in der Minute. $D = 2$ cm. $F = 3{\cdot}14$ cm².

t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
500	1·85	1·2	2870	122·5	13·6
1350	16·55	5·5	2930	124·9	13·0
1450	22·1	17·7	3080	130·6	12·1
1600	36·8	31·2	3200	135·2	12·2
1720	48·6	31·3	3380	142·6	13·0
1840	59·45	28·8	4270	181·5	13·9
1960	66·65	19·1	4360	185·8	15·0
2780	118·65	20·2			

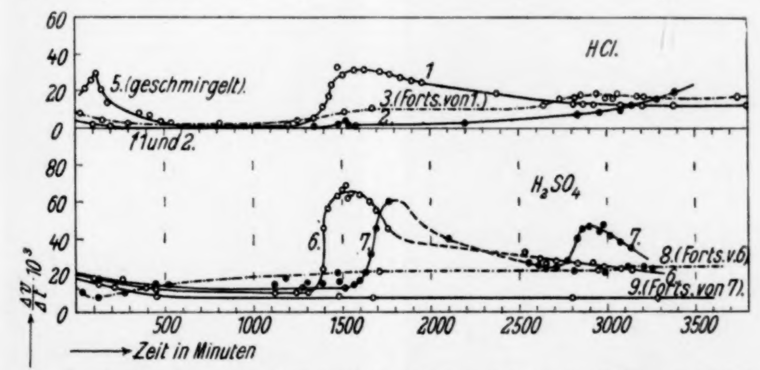


Fig. 1. Auflösungsgeschwindigkeit des Carbonyleisens in HCl und H_2SO_4.

Ein Parallelversuch ist in der Fig. 1 als Kurve 2 zu finden. Die Platten der Versuche Nr. 1 und 2 wurden jetzt unmittelbar in konzentrierte Salzsäure (11·45 norm.) gebracht und dann die Versuche fortgesetzt. In der Tabelle 2 ist die Fortsetzung des Versuchs Nr. 1 an-

[1]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physikal. Ch. 118, 417. 1925.

geführt, und in der Fig. 1 als Kurve 3 dargestellt. Den gut übereinstimmenden Parallelversuch haben wir weggelassen.

Tabelle 2 (Kurve 3). Lösungsgeschwindigkeit des Carbonyleisens in 11·45 norm. (konzentrierter) HCl bei 25°. Volumen der Säure 200 cm³. Zahl der Umdrehungen 140 in der Minute. $D = 2$ cm. $F = 3·14$ cm². Geätzte Platte.

t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
300	4·1	4·3	3125	94·8	17·4
1245	15·5	3·8	3215	99·6	17·0
1520	24·8	10·8	4125	150·1	17·7
2645	68·5	12·4	4245	158·7	22·8
2765	74·5	15·9	4365	164·1	14·4
2885	81·9	19·7	4455	168·1	14·0
3005	88·2	16·7	4665	176·9	13·3

Mit diesen Versuchen ist gezeigt worden, dass sich das reinste Eisen sogar in konzentrierter HCl nur äusserst langsam löst. Die Versuche in 10 norm. und ihre Fortsetzung in konzentrierter HCl dauerten 9025 Minuten oder 6·3 × 24 Stunden, wobei sich 363 cm³ Wasserstoff entwickelt hatten. Trotzdem war nur ein Teil der Platte in



Fig. 2. Links: Carbonyleisen nach 10stündiger Einwirkung von konzentrierter HCl. 70fach. Rechts: Carbonyleisen auf 1200° erhitzt. Geätzt mit $HCl + H_2O_2$. 70fach.

Lösung gegangen, sie hatte aber ein stark korrodiertes Aussehen. In Fig. 2, links, findet man die Abbildung einer Platte, die 10 Stunden lang der Einwirkung konzentrierter Salzsäure unter Rührung ausgesetzt worden war. Die Korngrenzen sind stark angegriffen.

In Schwefelsäure derselben Konzentration erfolgt die Auflösung schneller als in Salzsäure. Die Tabelle 3 zeigt die Geschwindigkeiten in 12-, 10-, 8- und 6 norm. Schwefelsäure.

Die Versuche in 10 norm. Schwefelsäure sind noch in der Fig. 1 als Kurven 6 und 8 (Fortsetzung von 6 in frischer Säure) eingezeichnet. Die Kurven 7 und 9 stellen die entsprechenden Parallelversuche dar. Die Versuche dauerten 6420 Minuten oder $4·46 \times 24$ Stunden. Während dieser Zeit wurden 457,2 cm³ Wasserstoff entwickelt (vgl. Versuche mit konzentrierter HCl).

Tabelle 3. Lösungsgeschwindigkeit des Carbonyleisens in 12 norm. H_2SO_4 bei 25°. Volumen der Säure 200 cm³. Zahl der Umdrehungen 140 in der Minute. $D = 2$ cm. $F = 3·14$ cm². Frische Platte.

t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
90	8·3	29·3	1730	168·9	46·5
220	19·35	27·0	1820	181·0	42·8
340	29·35	26·5	1880	188·7	41·1
440	37·85	27·0	2800	301·1	38·9
1390	121·60	28·1	2900	314·8	36·2
1510	136·85	40·4	2980	321·7	36·6
1600	149·9	46·1			

Lösungsgeschwindigkeit des Carbonyleisens in 10 norm. H_2SO_4 bei 25°. $D = 1·99$ cm. $F = 3·11$ cm². Frische Platte. (Kurve 6. Fig. 1.)

t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
260	14·8	18·3	1760	127·3	54·3
440	22·0	12·9	2530	206·5	33·1
1120	45·0	10·9	2650	217·6	29·7
1240	49·2	11·2	2770	227·8	27·2
1390	58·0	18·9	2890	237·4	25·8
1510	80·9	61·3	3010	246·4	24·1
1630	105·4	65·5	3130	255·4	24·1
Dieselbe Platte wurde in frischer 10 norm. H_2SO_4 weiter untersucht (Kurve 8, Fig. 1).					
120	3·3	8·97	1705	89·7	21·8
270	8·2	10·4	2870	171·0	22·4
390	12·9	12·6	2990	179·9	23·7
510	18·1	13·9	3110	188·8	23·8
1485	74·9	18·7	3200	195·5	24·1
1615	83·6	21·5	3290	201·8	22·3

Lösungsgeschwindigkeit des Carbonyleisens in 8 norm. H_2SO_4 bei 25°. $D = 2·02$ cm. $F = 3·2$ cm². Frische Platte.

t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
55	5·2	29·5	1150	68·8	20·3
155	13·8	27·0	1210	72·7	20·0
910	52·6	16·0	1270	76·4	19·8
970	56·8	21·8	1330	80·4	20·5
1030	60·9	21·1	1510	91·8	19·8
1090	64·9	20·8	2950	147·2	20·6

Dieselbe Platte wurde weiter in 6 norm. H_2SO_4 untersucht.

Lösungsgeschwindigkeit des Carbonyleisens in 6 norm. H_2SO_4 bei 25°. $D = 2·02$ cm. $F = 3·20$ cm². Geätzte Platte.

t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	t in Min.	v in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
60	5·6	29·4	360	29·9	24·0
120	11·0	28·1	420	34·7	25·0
180	16·0	26·0	480	39·1	22·9
240	20·7	24·2	510	42·3	33·3

Um die Widerstandsfähigkeit des Carbonyleisens noch besser zu zeigen, sind in der Tabelle 4 die Auflösungsgeschwindigkeiten von technischem Eisen, Eisen „Kahlbaum" und Carbonyleisen angeführt.

Tabelle 4. Auflösung von drei Eisensorten in 4-, 8- und 11·45 norm. HCl bei 25°. Zahl der Umdrehungen 140 in der Minute.

Fe techn. in 4 norm. HCl		*Fe* „Kahlbaum" in 4 norm. HCl		*Fe* „Kahlbaum" in 8 norm. HCl		*Fe* aus $Fe(CO)_5$ in konzentrierter HCl	
t	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	t	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	t	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	t	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
120	—	30	—	90	151·2	240	3·3
180	102·0	60	4·9	120	182·9	300	2·6
240	100·2	90	7·3	150	165·9	1245	3·9
300	108·3	120	4·9	180	202·5	2675	24·3
360	104·5	150	4·9	210	192·6	3005	16·6
420	106·5	180	4·9	240	204·9	4155	15·3

Das technische Eisen wurde vor dem Versuch in HCl geätzt. Das Eisen „Kahlbaum" wurde zuerst in 4 norm. HCl gelöst und dann die Platte unmittelbar in 8 norm. HCl gebracht. Wie aus der Tabelle ersichtlich, löst sich Carbonyleisen in konzentrierter HCl langsamer als die anderen Eisensorten in verdünnter Säure. Auch technisches Eisen und Eisen „Kahlbaum" lösen sich in Schwefelsäure schneller als in Salzsäure.

Da das Carbonyleisen nur äusserst geringe Mengen von Fremdelementen enthält, so entsteht die Frage, ob die beobachtete Auflösungsgeschwindigkeit durch diese Beimengungen hervorgerufen worden ist, oder ob man schon bis zur Selbstauflösung des reinen Eisens, die nicht mehr weiter herabgedrückt werden kann, gelangt ist. Wenn der letzte Fall tatsächlich eingetreten wäre, so müsste das sich lösende Eisen so gut wie keine Induktionsperiode zeigen, denn letztere kommt ja, bekanntlich, durch die Anhäufung der Beimengungen auf der Trennungsfläche im Laufe des Lösungsprozesses zustande. Die Kurven der Fig. 1 zeigen aber, dass die Geschwindigkeit der Auflösung zwar sehr langsam aber stetig mit der Zeit zunimmt und mit einer ziemlich plötzlichen Zunahme der Geschwindigkeit endet: es existiert somit eine Induktionsperiode mit einem und sogar mehreren ganz ausgeprägten Maxima. Dieses Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich unserer Meinung nach am besten durch vorhandene Beimengungen, die dabei stellenweise im Grundmetall angehäuft sind, erklären. Ist der Lösungsprozess bis zu solchen Stellen fortgeschritten, so steigt dort plötzlich die Geschwindigkeit der Auflösung infolge der Bildung einer grösseren Zahl von Lokalelementen. Das dauert so lange, bis der Kontakt der Platte mit den betreffenden Beimengungen durch Herauslösen der letzteren nicht unterbrochen wird. Den Abfall der Geschwindigkeit darf man in diesem Fall nicht mit der Konzentrationsabnahme in Verbindung bringen, weil in unseren Versuchen recht konzentrierte Säuren angewendet wurden und daher die Konzentrationsabnahme nur gering ist[1]). Andererseits hängt in dem von uns unter suchten Intervall die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens nur wenig von der Säurekonzentration ab (siehe Tabelle 3). Auch das Auftreten eines zweiten und weiterer Maxima kann dadurch erklärt werden, dass der Lösungsprozess bei der Fortsetzung des Versuchs bis zu neuen Partikeln der Beimengungen gelangt. Der ganze Auflösungsprozess gewinnt somit einen periodischen Charakter, durch das periodische Auftreten und Verschwinden von Partikeln der Fremdelemente hervorgerufen.

Was nun die Zusammensetzung der Lokalkathoden betrifft, so fehlen nach MITTASCH[2]) im Carbonyleisen die im Eisen anderer Her-

---

[1]) Vermindert sich die Reaktion infolge der Konzentrationsabnahme der Säure, so sieht man das aus den nach dem Gesetz von BOGUSKI berechneten Geschwindigkeitskonstanten (M. CENTNERSZWER und M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. **118**, 418. 1925). Fällt aber die Geschwindigkeit der Reaktion aus anderen Gründen, so zeigen die Konstanten einen Gang. [2]) A. MITTASCH, Z. angew. Ch. **41**, 827. 1928.

kunft vorkommenden Verunreinigungen wie *S*, *P*, *As* usw. vollständig. Die einzigen Beimengungen sind Kohlenstoff und Sauerstoff, die unmittelbar bei der Zersetzung des Carbonyls je nach der Zersetzungstemperatur und den sonstigen Zersetzungsbedingungen in das *Fe* hineingelangen können. Nach YENSEN beträgt der Kohlenstoffgehalt des Carbonyleisens 0·0007 ± 0·00016%. Wir neigen deshalb zur Meinung, dass die niedrige Auflösungsgeschwindigkeit und besonders die zeitweilig einsetzenden Beschleunigungen dem Kohlenstoffgehalt des Eisens zu verdanken sind, wenn das Vorhandensein anderer Beimengungen ausgeschlossen ist.

Es besteht aber noch eine andere Möglichkeit. Wie die Fig. 2, links, zeigt, werden die Korngrenzen des Metalls stark angegriffen. Das würde ausser der Tätigkeit der Lokalelemente noch in dem Fall eintreten, wenn sich im Metall interkristalline Lücken befinden, was nicht ausgeschlossen ist, wenn man die Herstellungsweise des Blechs in Betracht zieht. Die plötzliche Beschleunigung der Auflösung würde immer dann eintreten, wenn durch den langsamen Lösungsprozess eine Reihe neuer Lücken der Wirkung der Säure geöffnet wird. Unserer Meinung nach würden aber die Lücken nicht vollständig zur Erklärung der verhältnismässig starken Beschleunigungen ausreichen; sie würden aber vollauf die geringeren Schwankungen der Geschwindigkeit der Auflösung, die in den Tabellen und Kurven nicht zum Ausdruck kommen, verständlich machen.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, wurde Carbonyleisen im H_2-Strom 6 Stunden lang auf 1200° erhitzt. Dies hatte zum Zweck: 1. teilweise Schliessung der interkristallinen Lücken, 2. Homogenisierung des Metalls und 3. Entkohlung[1]). Dass dabei im Metall noch Veränderungen einsetzen, zeigt die beträchtliche Kornvergrösserung (Fig. 2, rechts). Die erhitzten Platten wurden geschliffen, auf Hochglanz poliert und der Einwirkung von konzentrierter *HCl* unterworfen. Sie lösten sich in der Säure aber nicht merklich. Leider konnten die Versuche nicht in dem Ausmass, wie die mit nicht erhitztem Carbonyleisen, fortgeführt werden, so dass wir hier zu keinen eindeutigen Resultaten kamen.

In einer Hinsicht unterscheidet sich die Auflösung des Eisens erheblich von der anderer Metalle (*Mg*, *Zn*, *Cd*, *Tl*, *Sn*): Eisen löst sich in Schwefelsäure schneller als in Salzsäure derselben Normalität, obgleich die *H*-Ionenkonzentration in ersterer geringer ist als in

[1]) I. CIOCHINA, Stahl und Eisen **51**, 1024. 1931.

letzterer. Um diese Erscheinung restlos zu erklären, bedarf man jedoch einer eingehenden Untersuchung. Hier aber soll nur erwähnt werden, dass dieses Verhalten 1. auf verschiedene Auflösungspotentiale des Eisens in Salz- und Schwefelsäure und 2. auf die Bildung von Deckschichten (in HCl) zurückgeführt werden kann. Was den letzten Punkt betrifft, so könnten die Deckschichten als Oxyd- (nach U. R. Evans)[1]) und als Salzschichten (nach W. J. Müller) auftreten. Tatsächlich konnten wir häufig bemerken, dass eine aus H_2SO_4 genommene Carbonyleisenplatte sich an der Luft in kurzer Zeit mit einem leichten braunen Film überzog. Dieselbe Platte, von neuem in die Säure gebracht, löste sich nun viel langsamer als zuvor. Es ist aber durchaus nicht klar, warum solche Filme, wenn sie während des Lösungsprozesses überhaupt vorhanden sind, sich in Salzsäure besser, dichter oder eher bilden sollten als in Schwefelsäure.

Auf das Vorhandensein von Salzschichten wurde nach dem Verfahren von W. J. Müller[2]) geprüft. Eine Platte, die sich in konzentrierter Salzsäure 10 Stunden lang gelöst hatte, wurde mit Filterpapier abgetupft und mikroskopisch im auffallenden polarisierten Licht (Mikroskop von C. Reichert, Wien) betrachtet. Schon im gewöhnlichen Licht lassen sich dunkle und helle Kristallite unterscheiden (siehe Fig. 2). Im polarisierten Licht bleiben aber die hellen Körner beim Drehen des Objekttisches die ganze Zeit dunkel, während die früher dunklen eine periodische Aufhellung zeigen. Leider konnte aus diesem Verhalten des Präparats nicht auf das Vorhandensein einer Salzdeckschicht geschlossen werden. Denn gemäss den Erfahrungen des einen von uns an geätzten Zinkein- und Polykristallen[3]), handelt es sich hier um die sogenannte „Gitterpolarisation“. Die im gewöhnlichen Licht hell erscheinenden Körner (zum Teil Würfelflächen) gehen in Lösung, indem sich die Oberfläche parallel oder annähernd parallel zu sich selbst verschiebt und bleiben im polarisierten Licht dunkel, während die Oberflächen der dunklen Körner (meistens Rhombendodekaederflächen) mehr oder weniger durch den Lösungsprozess gerillt sind und im polarisierten Licht periodische Aufhellung beim Drehen des Objekttisches zeigen.

---

[1]) U. R. Evans, J. Inst. Met. **46**, 7. 1931. Auch H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher, Z. physikal. Ch. (A) **128**, 321. 1927. L. Tronstad, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 241. 1929. **158**, 369. 1932. [2]) W. J. Müller und M. Machu, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 687. 1931. [3]) M. Straumanis, Z. Krist. **75**, 434, 446. 1930.

Wie reinstes Zink, so zeigt auch das Carbonyleisen beim Auflösen eine äusserst lange Induktionsperiode (einige Tage). Überhaupt fällt der Prozess sehr unregelmässig aus (was ebenfalls auf das Vorhandensein geringster Beimengungen deutet), besonders zu Anfang der Auflösung. Es spielt hier die Bearbeitung der Platte, ähnlich wie beim Zink, eine nicht unwesentliche Rolle. So zeigen z. B. geschmirgelte Platten zu Anfang des Prozesses eine ziemlich starke Auflösung, die mit der Zeit schnell fällt (Fig. 1, Kurve 5), geringere Auflösungsgeschwindigkeit besitzen glatt abgedrehte Platten, während polierte Platten sich fast vollständig inert gegen Säuren verhalten. Die Erscheinung mag mit der Aufrauhung der Oberfläche und der Verminderung der Überspannung des Wasserstoffs an der rauhen Fläche zusammenhängen.

Trotz dieser Unregelmässigkeiten und der plötzlichen Steigerung der Geschwindigkeit, die verhältnismässig nicht lange dauern, nähert sich der Prozess mit der Zeit einer ziemlich konstanten Lösungsgeschwindigkeit, und zwar beträgt diese in konzentrierter HCl 13 bis 17 mm³ und in 6 bis 10 norm. H_2SO_4 20 bis 24 mm³ Wasserstoff in der Minute pro Quadratzentimeter der reagierenden Oberfläche.

Zusammenfassung.

Carbonyleisen löst sich auch in 10 bis 11·45 norm. (konzentrierter) Salzsäure nur äusserst langsam auf. Es wird hier die Endgeschwindigkeit (nach einer Induktionsperiode von einigen Tagen) von 13 bis 17 mm³ H_2 in der Minute und pro Quadratzentimeter der reagierenden Oberfläche erreicht. Dazwischen wird der Prozess durch einen oder mehrere Ausbrüche erhöhter Geschwindigkeit unterbrochen. Die Auflösung gewinnt dadurch einen periodischen Charakter.

Die Geschwindigkeit der Auflösung ist in Schwefelsäure grösser, als in Salzsäure derselben Normalität (was auch bei anderen, weniger reinen Eisensorten zutrifft), und nähert sich in 6 bis 10 norm. Säuren der Endgeschwindigkeit von 20 bis 24 mm³ H_2 in der Minute. Im übrigen ist der Auflösungsprozess dem in HCl sehr ähnlich, nur sind die Induktionsperioden kürzer und die Reaktionsbeschleunigungen erreichen grössere Werte.

Das plötzliche Anwachsen der Geschwindigkeit der Auflösung und zum Teil auch die Endgeschwindigkeit werden auf die im Carbonyleisen noch vorhandenen Beimengungen (Kohlenstoff?) zurückgeführt.

Warschau, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Riga, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Beitrag zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen.

II. Mitteilung: Berechnung der gesamten Kristallisationskurven in binären eutektischen Systemen[1].

Von

Ernst Kordes.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig, Nr. 326.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 32.)

An Hand früher vom Verfasser für die Lage des eutektischen Punktes gefundener Beziehungen wird eine Gleichung abgeleitet, mit deren Hilfe die vollständigen Schmelzdiagramme eutektischer Systeme — auch solcher mit Mischungslücke im flüssigen Zustand — berechnet werden können.

Einleitung.

In der I. Mitteilung[2]) wurden früher vom Verfasser empirisch gefundene Gleichungen für die Lage des eutektischen Punktes[3]) mit bekannten thermodynamisch begründeten Gleichungen in Zusammenhang gebracht. Diese empirischen Beziehungen sollen nunmehr als Ausgangspunkt zur Aufstellung einer allgemein gültigen Gleichung dienen, mit deren Hilfe die vollständigen Kristallisations- bzw. Löslichkeitskurven eutektischer Systeme berechnet werden können.

Vor einer Reihe von Jahren haben Iw. Schröder, J. J. van Laar, H. Le Chatelier sowie A. Dahms — alle unabhängig voneinander — folgende bekannte vereinfachte Gleichung:

$$\ln x_a = \frac{Q_a}{R}\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{t_a}\right)$$

oder

$$t_a = T_a \cdot \frac{1}{1 - \ln x_a \left(\frac{R T_a}{Q_a}\right)} \tag{1}$$

für den Verlauf der Kristallisationskurven in konzentrierten Lösungen abgeleitet. Es bedeuten hier x_a den Molenbruch von A und t_a die Kristallisationstemperatur von A in der Mischung; T_a ist der Schmelzpunkt und Q_a die molekulare Schmelzwärme (positiv eingesetzt, in

---

[1]) Der Inhalt dieser Arbeit ist vom Verfasser in der Chemischen Gesellschaft zu Leipzig am 26. Mai 1932 vorgetragen worden. [2]) E. Kordes, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 1. 1931. [3]) E. Kordes, Z. anorg. Ch. **167**, 97. 1927.

Grammcalorien pro Mol) von reinem A; R ist die Gaskonstante (in Calorien 1·985). Die Temperaturen beziehen sich auf die absolute Skala. Diese Gleichung (1) gibt vor allen Dingen den wichtigen Zusammenhang zwischen der Höhe des Schmelzpunktes und der Grösse der Entropieänderung $\frac{Q}{T}$ beim Schmelzen der reinen Komponente A einerseits und der Gestalt ihrer Kristallisationskurve andererseits bei Zusatz eines zweiten Stoffes B wieder. Die Gleichung (1) entspricht nur einem idealisierten Fall, indem erstens vorausgesetzt wird, dass die Schmelzwärme Q_a auch bei den tiefer liegenden Kristallisationstemperaturen der Lösung derjenigen beim Schmelzpunkt T_a gleichkommt, und zweitens der Einfluss des zugesetzten Stoffes B auf diese Kristallisationstemperaturen nicht berücksichtigt wird. Daher weichen die Kristallisations- bzw. Löslichkeitskurven in Realdiagrammen von den nach dieser Gleichung berechneten in den meisten Systemen sehr erheblich ab.

Für den allgemeineren Fall, dass sich die differentiale Lösungswärme mit der Konzentration ändert, konnte J. J. VAN LAAR[1]) folgende Gleichung thermodynamisch ableiten:

$$t_a = T_a \cdot \frac{1 + \frac{\alpha_a x_b^2}{Q_a}}{1 - \ln x_a \left(\frac{R T_a}{Q_a}\right)}. \qquad (1a)$$

In dieser Gleichung (1a) ist gegenüber (1) noch das Glied $\frac{\alpha_a x_b^2}{Q_a}$ enthalten. In diesem ist α_a in einfacher Weise von der Konzentration abhängig; α_a ist gegeben, wenn man für beide reinen Stoffe die beiden Konstanten der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung kennt. Der entsprechende Faktor α_b für die Kristallisationskurve von B ergibt sich aus α_a. Das Glied $\alpha_a x_b^2$ bzw. $\alpha_b x_a^2$ stellt die differentialen Mischungswärmen der beiden Komponenten in der flüssigen Mischung dar. Ausser den beiden Schmelzwärmen Q_a und Q_b ist somit noch die Kenntnis der VAN DER WAALSschen Konstanten (a und b) für jede Komponente erforderlich, wenn man nach Gleichung (1a) das gesamte Schmelzdiagramm von A und B berechnen will. Bei der Ableitung dieser Gleichung sind von VAN LAAR gewisse vereinfachende Voraussetzungen gemacht worden, die im allgemeinen nicht streng erfüllt sind. Wegen der vielen, in der Regel zum Teil unbekannten Konstanten lässt sich diese thermodynamisch begründete Gleichung von

[1]) J. J. VAN LAAR, Z. physikal. Ch. 63, 216. 1908.

van Laar auf die realen Schmelzdiagramme in der Praxis in den meisten Fällen nicht anwenden.

Der Zweck dieser Arbeit ist, eine dem Ursprung nach zwar empirische Gleichung aufzustellen, die jedoch gestattet, mit wenigen, möglichst physikalisch begründeten und konzentrationsunabhängigen Konstanten die vollständigen Kristallisationsdiagramme eutektischer Systeme zu berechnen.

Hierbei soll vorausgesetzt werden, dass beide Komponenten aus der Schmelze in reinem Zustand, also ohne Mischkristallbildung, kristallisieren und in den flüssigen Mischungen keinerlei Reaktionen sich vollziehen, die zu einer Änderung der Teilchenzahl bzw. des Quotienten $x_a : x_b$ führen.

Denken wir uns zunächst formal ein System, dessen beide vollständigen Kristallisationskurven der in der I. Mitteilung aufgestellten allgemeinen Gleichung

$$\frac{T_b - t_b}{T_b} : \frac{T_a - t_a}{T_a} = x_a : x_b \tag{2}$$

genügen. Es bedeuten hier x und t den Molenbruch bzw. die Kristallisationstemperaturen (Sättigungstemperaturen) der beiden Komponenten in der Mischung, T_a den absoluten Schmelzpunkt der höher schmelzenden reinen Komponente A und T_b entsprechend den von reinem B. Dann gilt auch folgende Partialgleichung (vgl. I. Mitteilung):

$$\frac{t_a}{t_b} = \frac{x_a}{x_b} \cdot \left(\frac{T_a}{T_b}\right)^c. \tag{3}$$

Hier ist c ein von der Konzentration stark abhängiger Exponent.

Aus (2) und (3) folgen:

$$t_a = T_a \cdot \frac{\frac{x_a}{x_b} - 1}{\frac{x_a}{x_b} - \frac{x_b}{x_a}\left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{c-1}} \tag{4}$$

und

$$t_b = T_b \cdot \frac{\frac{x_b}{x_a} - 1}{\frac{x_b}{x_a} - \frac{x_a}{x_b}\left(\frac{T_a}{T_b}\right)^{c-1}} \tag{4a}$$

sowie ferner:

$$c - 1 = \frac{1}{\log \frac{T_b}{T_a}} \cdot \log \left[\frac{\frac{x_a}{x_b} - \frac{T_a}{t_a}\left(\frac{x_a}{x_b} - 1\right)}{\frac{x_b}{x_a}}\right] \tag{5}$$

und eine entsprechende Gleichung für die Kristallisationskurve von B.

Eine kritische Untersuchung einer grossen Anzahl von bekannten Schmelzdiagrammen führte zu dem Resultat, dass der Faktor

$$\frac{c-1}{\log \frac{x_a}{x_b}} = K_x \tag{6}$$

konstant oder im Vergleich zu $c-1$ nur relativ wenig vom Molenbruch abhängig ist. In letzterem Falle konnte eine einfache Beziehung zur Konzentration gefunden werden. Hiermit war die Möglichkeit gegeben, die vollständigen Kristallisationskurven beider Komponenten zu berechnen.

Da

$$\left(\frac{T_b}{T_a}\right)^{K_x \cdot \log \frac{x_a}{x_b}} = \left(\frac{x_a}{x_b}\right)^{K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}}$$

ist, so folgt aus (4) bzw. (4a) und (6) nach einfacher Umformung:

$$\boxed{t_a = T_a \cdot \frac{1 - \frac{x_b}{x_a}}{1 - \left(\frac{x_a}{x_b}\right)^{K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} - 2}}} \tag{7}$$

und

$$\boxed{t_b = T_b \cdot \frac{1 - \frac{x_a}{x_b}}{1 - \left(\frac{x_b}{x_a}\right)^{K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} - 2}}}\,. \tag{7a}$$

Falls der Faktor K_x konstant ist, ist also auch der Exponent im Nenner der rechten Seite dieser Gleichung (7) bzw. (7a) unabhängig von der Konzentration.

Aus (5) und (6) folgt:

$$K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 1 + \frac{1}{\log \frac{T_b}{T_a}} \cdot \log \left[\frac{x_a}{x_b} - \frac{T_a}{t_a}\left(\frac{x_a}{x_b} - 1\right)\right]. \tag{8}$$

Will man zur Bestimmung von K_x die Kristallisationskurve der Komponente B verwenden, so sind auf der rechten Seite von (8) nur die Indizes a durch b bzw. umgekehrt zu vertauschen.

Falls das betreffende System in verdünnten Lösungen normale Gefrierpunktserniedrigung zeigt, kann man in (8) die bekannte VAN 'T HOFFsche Gleichung

$$T_a - t_a = x_b \cdot \frac{R T_a^2}{Q_a}$$

einsetzen, und erhält dann für solche verdünnte Lösungen folgende wichtige Beziehung zwischen dem Faktor K_x und den Schmelzwärmen der reinen Komponenten:

$$K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 1 + \frac{1}{\log \frac{x_a}{x_b}} \cdot \log \left[\frac{\frac{Q_a}{R T_a} - x_a}{\frac{Q_a}{R T_a} - x_b} \right]. \tag{9}$$

Für die Gefrierpunktserniedrigung von B sind hier wie vorhin auf der rechten Seite von (9) die Indizes a durch b bzw. umgekehrt zu vertauschen.

Bei anormaler Gefrierpunktserniedrigung müsste man in (9) zur Schmelzwärme Q des Lösungsmittels noch ein Glied $\pm w$ hinzufügen, das die Abweichung von der theoretischen Gefrierpunktserniedrigung berücksichtigt.

Wie oben schon erwähnt wurde, ist K_x im allgemeinen Falle noch abhängig vom Molenbruch der Mischung. Es können hierbei folgende vier wichtigsten Fälle unterschieden werden:

I. Gruppe. K_x ist unabhängig von der Konzentration.

II. Gruppe. K_x ändert sich linear mit dem Molenbruch.

III. Gruppe. K_x ändert sich mit x längs einer zur x-Achse konvexen Kurve.

IV. Gruppe. K_x ändert sich mit x längs einer zur x-Achse konkaven Kurve.

In dieser Gruppeneinteilung soll nunmehr das untersuchte Tatsachenmaterial besprochen werden. Aus Sparsamkeitsgründen können hier nur wenige für jede Gruppe charakteristische Systeme ausführlicher behandelt werden, wobei vielfach auf eine Wiedergabe der Tabellen und Figuren verzichtet werden musste. Bei solchen Systemen können Interessenten an Hand der vom Verfasser angegebenen Konstanten die Berechnung durchführen und mit den bekannten experimentellen Daten vergleichen.

I. Gruppe. Der Faktor K_x ist unabhängig von der Konzentration.

Vermittels der Gleichung (7) und (7a) erhält man für jeden konstanten Wert von K_x ein bestimmtes Schmelzdiagramm. In Fig. 1 ist eine Reihe von Kristallisationskurven der beiden Komponenten dargestellt, die in dieser Weise mit verschiedenen Werten von K_x berechnet wurden. Hierbei ist $T_a = 1000°$ und $T_b = 700°$ gesetzt worden.

Die in diese Gruppe gehörenden Systeme haben Kristallisationskurven, deren relativen Temperaturen $\frac{t_a}{T_a}$ bzw. $\frac{t_b}{T_b}$ einen zur Ordinate

bei $x = 0{\cdot}5$ symmetrischen Verlauf haben. Man kann also die relativen Kristallisationskurven $\frac{t_a}{T_a} = f(x)$ und $\frac{t_b}{T_b} = f(x)$ zur Deckung bringen. Hieraus wie auch schon aus Gleichung (9) folgt, dass nur in solchen Systemen K_x vollkommen unabhängig von der Konzentration sein kann, in denen beide reinen Stoffe genau die gleichen Entropieänderungen beim Schmelzen haben. Ferner dürfen auch keine anderen Komplikationen auftreten, die zu den oben erwähnten Fällen III oder IV führen würden. Systeme mit vollkommen konstant bleibendem K_x sind demnach nur sehr selten zu erwarten.

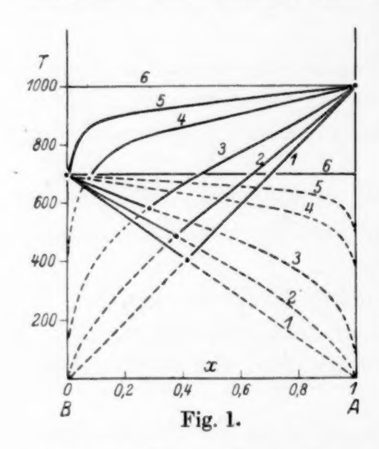


Fig. 1.

System *Zn—Hg*. Als angenähert gültiges Beispiel kann das von N. A. PUSCHIN[1]) gemessene Schmelzdiagramm des Systems *Zn—Hg* dienen. Als Schmelztemperaturen wurden für *Hg* 234°, für *Zn* 692° und für das Eutektikum etwa 230·5° abs. gefunden; die Zusammensetzung des Eutektikums betrug etwa 2·5 Atomproz. *Zn*. Als Mittelwerte für die Entropieänderungen sind gemessen worden: *Hg* 2·4 und *Zn* 2·56[2]), also nahezu übereinstimmende Werte. Diese Zahlen ergeben eingesetzt in (9) für beide Stoffe bei einer Konzentration von 2 Molproz. der zweiten Komponente praktisch den gleichen Faktor:

$$K'_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}644 \quad \text{oder} \quad K'_x = -1{\cdot}37.$$

Berechnet man mit diesem calorimetrisch ermittelten K_x-Wert nach (7) die gesamte Kristallisationskurve von *Zn*, so passen sich die berechneten Temperaturen von 0 bis etwa 80 Atomproz. *Hg* schon recht gut an die experimentell gefundene Kurve an, und erst bei noch höheren *Hg*-Konzentrationen zeigt sich eine deutliche Abweichung. Berechnet man dagegen mit obiger Entropieänderung von *Zn* nach der Gleichung (1) von SCHRÖDER-VAN LAAR die Kristallisationstemperaturen von *Zn*, so erhält man eine bei allen höheren *Hg*-Konzentrationen viel zu niedrig verlaufende Kurve.

Die nach (8) aus den gemessenen Kristallisationstemperaturen erhaltenen K_x-Werte ergeben in diesem System in Wirklichkeit keine vollständige Konstanz, sondern eine Kurve, die bei mittleren Konzentrationen etwas unterhalb, bei höheren Konzentrationen dagegen beiderseits etwas oberhalb des calorimetrisch ermittelten Wertes liegt. Wie weiter unten erörtert werden soll, gehört dieses Diagramm eigentlich zu den Systemen mit merklicher positiver Mischungswärme im flüssigen Zustand. Wir kommen bei der III. Gruppe noch einmal auf dieses System zurück.

---

[1]) N. A. PUSCHIN, Z. anorg. Ch. **36**, 200. 1903. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. II.

System $Al—Al_3Ti$. Als zweites Beispiel für Systeme mit praktisch konstantem K soll das System $Al—Al_3Ti$ dienen. Es ist von W. MANCHOT und A. LEBER[1]) untersucht worden und bildet ein Teilsystem aus dem vollständigen System $Al—Ti$. Das von beiden genannten Forschern erhaltene Schmelzdiagramm zeigt Fig. 2a. Zugleich kann man der Fig. 2a entnehmen, dass die Kristallisationskurve von Al_3Ti in genügender Übereinstimmung mit den Messungen vermittels der Konstante

$$K_x \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}934 \text{ bzw. } K_x = -3{\cdot}48$$

nach Gleichung (7) berechnet werden kann[2]). Aus der Gefrierpunktserniedrigung von Al_3Ti (graphisch) erhalten wir nach VAN 'T HOFF:

$$\frac{Q_a}{T_a} \approx 11{\cdot}4.$$

Der höheren Entropieänderung entspricht hier auch ein höherer Wert von $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ als im System $Hg—Zn$: im ersteren 0·934 und im letzteren etwa 0·644. Berechnen wir mit $\frac{Q_a}{T_a} = 11{\cdot}4$ nach SCHRÖDER-VAN LAAR die Kristallisationskurve von Al_3Ti, so erhalten wir wiederum eine von den Messungen bedeutend abweichende Kurve (in Fig. 2a punktiert dargestellt).

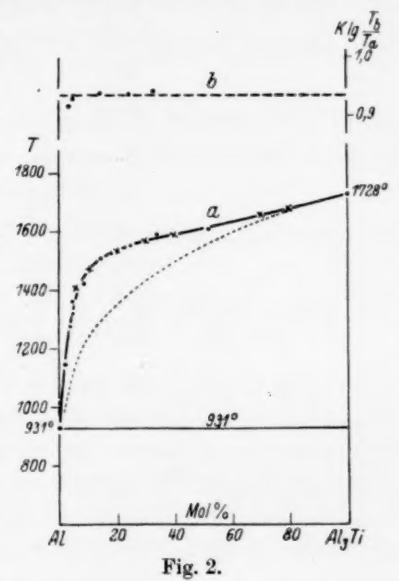


Fig. 2.

Aus der recht guten Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung nach Gleichung (7) darf angenommen werden, dass die Verbindung Al_3Ti in der Schmelze vermutlich nicht wesentlich dissoziiert ist.

Betrachten wir die oben behandelten Gleichungen (2) bis (9) im Zusammenhang mit der Gefrierpunktserniedrigung in **verdünnten** Lösungen, so ergeben sich einige für ihre Anwendung wichtige Tatsachen.

Den in Fig. 1 abgebildeten Kristallisationskurven liegen folgende Entropieänderungen $\frac{Q}{T}$ der reinen Stoffe und folgende sich hieraus nach (9) ergebende Konstanten $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ zugrunde:

Kurvennummer	1	2	3	4	5	6
$\frac{Q}{T}$	1·985 = R	2·1	2·5	5·0	10·0	∞
$K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$	0	0·3033	0·6172	0·8753	0·9453	1·0.

[1]) W. MANCHOT und A. LEBER, Z. anorg. Ch. **150**, 26. 1926. [2]) In den Fig. 2 bis 9 bedeutet stets: · gefunden, × berechnet.

Wie schon aus den Kurven zu entnehmen ist, sind für die Konstante $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ zwei Grenzwerte zu beachten:

1. bei $\frac{Q}{T} = R = 1{\cdot}985$: $\quad K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0$ oder $K_x = 0$

2. bei $\frac{Q}{T} = \infty$: $\quad K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 1$ oder $K_x = \frac{1}{\log \frac{T_b}{T_a}}$.

Hieraus ergibt sich:

für den 1. Fall: $c - 1 = 0$ und $t_a = x_a \cdot T_a$ (Kurvenpaar *1*),

für den 2. Fall: $c - 1 = \frac{\log \frac{x_a}{x_b}}{\log \frac{T_b}{T_a}}$ und $t_a = T_a$ (Kurvenpaar *6*).

Wählt man für K_x solch einen Wert, dass

$$K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} > 1$$

ist, so würde bei geringen Zusätzen von B keine Gefrierpunktserniedrigung von A mehr stattfinden, sondern eine Erhöhung. Dieses würde jedoch in Widerspruch zu der oben angeführten Voraussetzung stehen, dass beide Stoffe aus den Lösungen im reinen Zustand kristallisieren sollen. Mithin gibt die Beziehung:

$$K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} \leqq 1$$

eine obere Grenze für die thermodynamisch möglichen Werte von $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$. Im Grenzfall $\frac{Q}{T} = \infty$ bzw. $\frac{dt_a}{dx_a} = 0$ zeigen beide Stoffe keine Gefrierpunktserniedrigung mehr, d. h. wir erhalten dann zwei horizontale Geraden als Kristallisationskurven (Kurvenpaar *6*). Dieser Fall tritt ein, wenn zur Mischung im flüssigen Zustand eine unendlich grosse Mischungswärme erforderlich ist, d. h. wenn vollkommene Unmischbarkeit im flüssigen Zustand besteht.

Wählt man dagegen solch einen Wert für K_x, dass

$$K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a} < 0$$

ist, also K_x positiv wird, so erhält man eine Gefrierpunktserniedrigung von A, die nach VAN 'T HOFF einem Wert von $1{\cdot}985 = R > \frac{Q}{T}$ entspricht. Hierbei würde man nach der allgemeinen Gleichung (2) bei geringen Konzentrationen des einen Stoffs einen negativen Wert für seine Kristallisationstemperatur erhalten. Mithin gilt für obige

Gleichungen (2) bis (9) als untere Grenze des Gültigkeitsbereichs eine Entropieänderung

$$\frac{Q}{T} \geqq R.$$

Somit können die hier aufgestellten Gleichungen nur bei Entropieänderungen der reinen Stoffe zwischen $\frac{Q}{T} = R = 1{\cdot}985$ und $\frac{Q}{T} = +\infty$ gelten.

Der Anwendungsbereich obiger Gleichungen wird hierdurch kaum nennenswert herabgesetzt. Denn die meisten Elemente und sämtliche Verbindungen haben höhere Entropieänderungen als 1·985.

In Systemen mit konstantem K_x werden sich im allgemeinen auch die instabilen Teile der Kristallisationskurven in Übereinstimmung mit den Beobachtungen nach Gleichung (7) berechnen lassen (siehe weiter unten beim System Na_2SO_4—Na_2SiO_3).

II. Gruppe. Der Faktor K_x ändert sich linear mit der Konzentration.

Sind die Entropieänderungen beider reinen Stoffe verschieden, so erhält man nach Gleichung (9) für verdünnte Lösungen jeder Komponente verschiedene Werte für $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ bzw. K_x. Dasselbe ist der Fall, wenn die Verschiedenheit von $\frac{dt_a}{dx_a}$ und $\frac{dt_b}{dx_b}$ der beiden verdünnten Grenzlösungen nur durch Abweichungen von der normalen Gefrierpunktserniedrigung hervorgerufen wird. Kommen bei höheren Konzentrationen keine weiteren konzentrationsabhängigen Einflüsse hinzu, so ist zu erwarten, dass sich die Werte von $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ bzw. K_x linear mit der Konzentration ändern werden. Die geradlinige Extrapolation der gefundenen K_x-Werte ergibt dann für jeden reinen Stoff den ihm in diesem System zukommenden Faktor K_a bzw. K_b. Kennt man für mindestens zwei verschiedene Konzentrationen, die möglichst recht weit auseinander liegen, die zugehörigen Faktoren K_x, die an Hand der Kristallisationstemperaturen nach Gleichung (8) berechnet werden, so kann man K_b und K_a für die reinen Stoffe in dieser Gruppe ausser auf graphischem Wege auch leicht rechnerisch erhalten.

Hat man somit die Konstanten der beiden reinen Komponenten K_a und K_b ermittelt, so kann man nach der Gleichung:

$$K_x = x_a \cdot K_a + x_b \cdot K_b \tag{10}$$

den Faktor K_x für eine beliebige Mischung berechnen. Der Faktor K_x ist in dieser Gruppe von Systemen jeweils die Summe der Partial-

faktoren beider Komponenten in der Lösung, und zwar ändert sich hier der Wert der beiden Partialfaktoren **proportional** dem Molenbruch.

Für diese II. Gruppe von Systemen lässt sich eine ganze Reihe von Beispielen anführen. Bei der Auswahl der hier behandelten Systeme wurden möglichst verschieden geartete Stoffpaare bevorzugt, um erstens die Unabhängigkeit von der Stoff**art** und zweitens den Einfluss der Grösse der Entropieänderung auf die Werte von $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ zu zeigen.

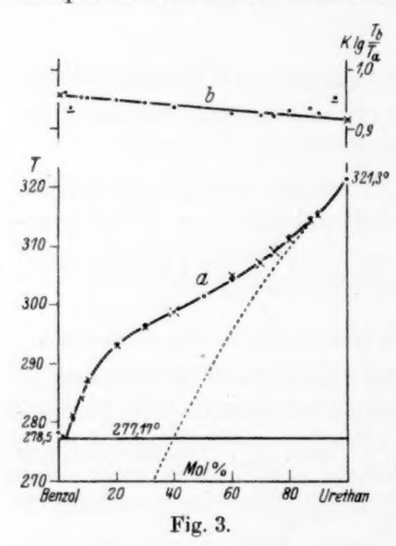


Fig. 3.

System Benzol — Urethan. Als erstes Beispiel mit linearem Verlauf von K_x soll das System Benzol—Urethan dienen. Es ist von N. A. Puschin[1]) untersucht worden. Die Lage des eutektischen Punktes in diesem System ist schon in der I. Mitteilung vom Verfasser näher diskutiert worden. Hier soll der **gesamte** Verlauf der Kristallisationskurven berechnet und mit den gefundenen verglichen werden (Tabelle 1, Fig. 3a).

Tabelle 1. System Benzol—Urethan (gefundene Werte nach N. A. Puschin). $K_B = -15{\cdot}45$. $K_{Ur} = -14{\cdot}75$.

Molproz. Urethan	Abs. Kristallisationstemp.			Molproz. Urethan	Abs. Kristallisationstemp.	
	gef.	ber.			gef.	ber.
0	278·5	—		40·0	298·7	298·7
1·5	277·8	—		50·1	301·4	—
2·5	277·5	277·3		59·95	304·1	305·0
			Eut.	70·0	307·1	307·2
5·0	280·5	281·0		74·4	309·1	309·1
7·9	284·5	284·2		79·98	312·0	311
10·0	287·0	287·4		87·21	314·7	314·2
20·0	293·2	292·8		89·97	315·6	315·1
29·95	296·8	296·0		100	321·3	—

Die nach Gleichung (8) gefundenen Werte für $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ lassen sich gut durch eine Gerade darstellen (Fig. 3b), deren Extrapolation folgende Konstanten für die reinen Stoffe ergibt:

---

[1]) N. A. Puschin, Z. physikal. Ch. **118**, 447. 1925.

$$\text{Benzol:}\quad K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}959 \quad \text{bzw.} \quad K_b = -15{\cdot}45,$$

$$\text{Urethan:}\quad K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}916 \quad \text{bzw.} \quad K_a = -14{\cdot}75.$$

Aus den Schmelzwärmen[1]) der reinen Stoffe berechnen sich nach Gleichung (9) für Lösungen mit 2 Molproz. des anderen Stoffs:

$$\text{Benzol}\quad \frac{Q}{T} = 8{\cdot}51: \; K_b' \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}9342 \quad \text{bzw.} \quad K_b' = -15{\cdot}07,$$

$$\text{Urethan}\quad \frac{Q}{T} = 11{\cdot}3: \; K_a' \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}9520 \quad \text{bzw.} \quad K_a' = -15{\cdot}34.$$

Die Übereinstimmung mit den oben angegebenen empirischen Werten ist befriedigend (in Fig. 3b mit -·- eingezeichnet). Wegen der hohen Entropieänderungen beim Schmelzen tritt hier bei beiden Komponenten ein höherer Wert des Faktors $K \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ auf als z. B. oben im System *Hg—Zn*.

Berechnet man mit den empirischen Konstanten $-15{\cdot}45$ und $-14{\cdot}75$ für die reinen Stoffe vermittels der Gleichung (10) und (7) die stabilen Teile der beiden Kristallisationskurven, so gelangt man für den gesamten Verlauf derselben zu vollkommener Übereinstimmung mit den von N. A. Puschin experimentell gefundenen Kurven (Tabelle 1, Spalte 3 und in Fig. 3a die Kreuze). Die punktierte Kurve in Fig. 3a gibt die mit $\frac{Q}{T} = 11{\cdot}3$ nach Schröder-van Laar [Gleichung (1)] berechneten Kristallisationstemperaturen von Urethan wieder.

System Cl_2—$AsCl_3$. In derselben Weise lässt sich auch das von W. Biltz und E. Meinecke[2]) experimentell gefundene Schmelzdiagramm von Cl_2—$AsCl_3$ ausgezeichnet berechnen, wenn man dem Chlor die Molekulargrösse Cl_2 zuerteilt und folgende Konstanten benutzt:

$$Cl_2:\quad K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}826 \quad \text{bzw.} \quad K_b = -4{\cdot}66,$$

$$AsCl_3:\quad K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}889 \quad \text{bzw.} \quad K_a = -5{\cdot}02.$$

Die absoluten Schmelztemperaturen von Cl_2 und $AsCl_3$ sind 170·5° bzw. 257°. Das Eutektikum schmilzt bei 165° abs. und enthält etwa 7·5 Molproz. $AsCl_3$. Der grösste Unterschied zwischen Berechnung und Beobachtung beträgt etwa 3° (bei 177° und 10·4 Molproz. $AsCl_3$) im unteren steilen Teil der Kristallisationskurve von $AsCl_3$.

System *Pb—Sb*. Ein weiteres in diese Gruppe gehörendes Beispiel haben wir im System *Pb—Sb*. Das zugehörige Schmelzdiagramm (Fig. 4a) stammt von W. Gontermann[3]). Entsprechend der relativ geringen Genauigkeit der experimentellen Messungen streuen hier die gefundenen Werte für $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ recht

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. II, Mittelwerte.
[2]) W. Biltz und E. Meinecke, Z. anorg. Ch. **131**, 1. 1923. [3]) W. Gontermann, Z. anorg. Ch. **55**, 419. 1907.

erheblich. Trotzdem erkennt man, dass sie sich einigermassen einer Geraden anpassen (Fig. 4b), die folgende Werte der reinen Komponenten verbindet:

$$Pb\colon\ K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}561 \quad \text{bzw.} \quad K_b = -3{\cdot}15,$$

$$Sb\colon\ K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}846 \quad \text{bzw.} \quad K_a = -4{\cdot}75.$$

Berechnet man mit diesen Konstanten nach obigen Gleichungen (10) und (7) beide Kristallisationskurven des Systems *Pb—Sb*, so erhält man unter Berücksichtigung der experimentellen Fehlergrenze eine durchaus befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung.

Fig. 4.

Mit den bekannten Schmelzwärmen der beiden reinen Komponenten[1]):

$$Pb\colon\ Q_b = 1190\ \text{cal/Atom} \quad \text{bzw.} \quad \frac{Q_b}{T_b} = 2{\cdot}0,$$

$$Sb\colon\ Q_a = 4670\ \text{cal/Atom} \quad \text{bzw.} \quad \frac{Q_a}{T_a} = 5{\cdot}16$$

sind ausserdem in Fig. 4a punktiert die nach SCHRÖDER-VAN LAAR [Gleichung (1)] berechneten Kristallisationskurven dargestellt. Während hierbei *Sb* in verdünnten Lösungen eine normale Gefrierpunktserniedrigung zeigt, weicht sie beim Blei deutlich von der normalen ab. Berechnet man hier nach Gleichung (9) mittels obiger Schmelzwärmen der reinen Komponenten die Konstanten $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ bei 2 Molproz. des zugesetzten Stoffs, so erhält man:

$$Pb\colon\ K_b' \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}4078 \quad \text{bzw.} \quad K_b' = -2{\cdot}29,$$

$$Sb\colon\ K_a' \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}8826 \quad \text{bzw.} \quad K_a' = -5{\cdot}01.$$

Während der calorimetrisch berechnete Wert bei *Sb* recht gut zu dem empirischen 0·8465 passt, erhält man bei *Pb* infolge der anormalen Gefrierpunktserniedrigung aus der Schmelzwärme einen im Vergleich zum empirisch gefundenen deutlich zu niedrigen Faktor (0·4078 statt 0·5615).

Wie aus Fig. 4a ersichtlich ist, weicht jedoch bei der Berechnung nach SCHRÖDER-VAN LAAR nicht nur die Kristallisationskurve vom *Pb*, sondern auch die von *Sb* erheblich von der experimentell gefundenen oder nach Gleichung (7) berechneten Kurve ab.

System Na_2SO_4—Na_2SiO_3. Ein besonders interessantes Beispiel für diese Gruppe bietet das von G. TAMMANN und W. OELSEN[2]) untersuchte System

[1]) LANDOLT - BÖRNSTEIN, loc. cit., Mittelwerte. [2]) G. TAMMANN und W. OELSEN, Z. anorg. Ch. **193**, 245. 1930.

Na_2SO_4—Na_2SiO_3. Erstens handelt es sich hier um zwei Elektrolyte, und zweitens konnte von den genannten Forschern die Kristallisationskurve von Na_2SO_4 noch weit in das instabile Gebiet verfolgt werden. Die beobachteten Kristallisationstemperaturen sind in Tabelle 2A und in Fig. 5a wiedergegeben.

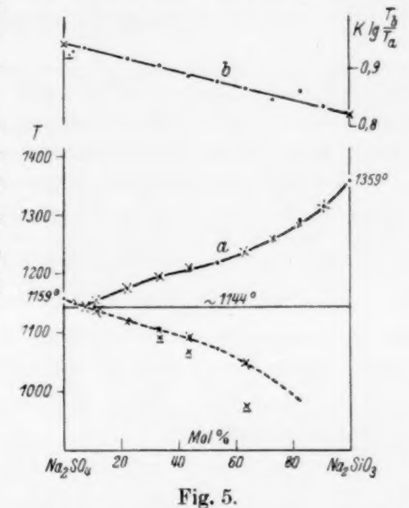


Fig. 5.

Berücksichtigen wir zuerst nur den stabilen Teil der Kristallisationskurven, so erkennt man aus Fig. 5b, dass die gefundenen Werte von $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ eine deutlich lineare Abhängigkeit von der Konzentration zeigen. Für die reinen Stoffe finden wir hierbei:

$$Na_2SO_4\colon \quad K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}943$$

bzw. $$K_b = -13{\cdot}62,$$

$$Na_2SiO_3\colon \quad K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}821$$

bzw. $$K_a = -11{\cdot}85.$$

Tabelle 2. System Na_2SO_4—Na_2SiO_3 (gefundene Werte nach G. Tammann und W. Oelsen).

Molprozent Na_2SiO_3	A stabile absolute Kristallisationstemperatur		B absolute Kristallisationstemperatur von Na_2SO_4	
	gef.	ber. mit $K_b = -13{\cdot}62$ $K_a = -11{\cdot}85$	gef.	ber. mit $K_x = -13{\cdot}35$
0	1159	—	1159	—
3·5	1150	1150	1150	1149
Eut. = 7·0	1144	1144	1144	1142
11·5	1154	1152	1136 [1]	1134
22·5	1175	1177	1122 [1]	1117
33·3	1194	1193	1107 [1]	1103
43·8	1204	1210	1092 [1]	1089
53·8	1218	—	1072 [1]	—
63·6	1238	1238	1042 [1]	1048
73·1	1256	1261		
82·3	1291	1284		
90·87	1313	1311		
100	1359	—		

Mit diesen Konstanten lässt sich nach Gleichung (10) und (7) das gesamte stabile Schmelzdiagramm in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Messungen von G. Tammann und W. Oelsen berechnen.

[1]) instabil.

Aus der bekannten Schmelzwärme von reinem Na_2SO_4 $Q_b = 8685$ cal/Mol[1]) berechnet sich nach Gleichung (10) bei Zusatz von 2 Molproz. Na_2SiO_3:

$$K_b' \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}9238 \quad \text{bzw.} \quad K_b' = -13{\cdot}35$$

in guter Übereinstimmung mit der gefundenen Kurve (in Fig. 5b mit · eingezeichnet) und obigem Wert für reines Na_2SO_4 ($K_b = -13{\cdot}62$). Da die Schmelzwärme von Na_2SiO_3 bisher nicht bestimmt worden ist, kann der entsprechende Wert für die Na_2SiO_3-reiche Lösung nicht calorimetrisch erhalten werden.

Berechnet man mit obigen Zahlenwerten für K_b und K_a in der bisherigen Weise zugleich auch die instabile Fortsetzung der Kristallisationskurve von Na_2SO_4, so gelangt man zu Temperaturen, die merklich tiefer liegen, als die experimentell gefundenen (in Fig. 5a mit × eingezeichnet).

Nur in Systemen mit einem von der Konzentration **un**abhängigen, also konstanten Faktor K_x wird im allgemeinen der wahre **instabile** Teil der Kristallisationskurve mit der nach Gleichung (10) und (7) berechneten zusammenfallen.

In Systemen mit konzentrations**ab**hängigem Faktor K_x lassen sich dagegen nach Gleichung (7) nur die **stabilen** Teile der Kristallisationskurven, für die allein die gefundene Abhängigkeit des Faktors K_x von der Konzentration gilt, in Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Temperaturen berechnen.

Im speziellen Fall des Systems Na_2SO_4—Na_2SiO_3 ist der Faktor K_x bei der gesamten gemessenen Kristallisationskurve von Na_2SO_4 einschliesslich des instabilen Teils praktisch konstant. Mit dem gefundenen Mittelwert:

$$K_{Na_2SO_4} \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}944 \quad \text{bzw.} \quad K_{Na_2SO_4} = -13{\cdot}43,$$

lässt sich die gesamte beobachtete Kristallisationskurve von Na_2SO_4, wie sie G. Tammann und W. Oelsen ohne Impfen der Schmelze mit Na_2SiO_3-Kristallen erhalten haben, nach Gleichung (7) sehr gut wiedergeben (siehe Tabelle 2B, letzte Spalte und Fig. 5a). Der gefundene Mittelwert $K_{Na_2SO_4} = -13{\cdot}43$ stimmt ebenfalls noch gut mit dem oben calorimetrisch berechneten Wert von $-13{\cdot}35$ (bei 2 Molproz. Na_2SiO_3) überein.

III. Gruppe. Der Faktor K_x ändert sich mit der Konzentration längs einer zur x-Achse konvexen Kurve.

In diese Gruppe gehören solche Systeme, bei denen die Kristallisationskurven mit steigender Konzentration des zugesetzten Stoffs sich immer mehr nach tieferen Temperaturen von denjenigen Kristallisationskurven entfernen, die nach Einsetzen von Gleichung (10) in die Be-

[1]) Landolt-Börnstein, loc. cit.

ziehung (7) berechnet würden. Namentlich eine grosse Anzahl von Systemen aus zwei Elektrolyten, die sehr häufig gegen die x-Achse stark konkave Kristallisationskurven haben, sind in diese Gruppe einzureihen.

Hier ist K_x nicht mehr eine lineare Funktion von x. Beschränken wir uns wieder wie in der vorigen Gruppe von Systemen, nur auf den stabilen Teil der Kristallisationskurven, dann lassen sich bei diesen Systemen in Gleichung (7) bzw. (10) Glieder einfügen, welche die hier auftretenden zusätzlichen Vorgänge in der Schmelze berücksichtigen. Die in dieser Gruppe nicht mehr geradlinigen Kurven der K_x-Werte lassen sich durch Erweiterung der Gleichung (10) in folgender Weise darstellen:

$$K_x = x_a K_a e^{\alpha x_b^2} + x_b K_b e^{\alpha x_a^2}. \quad (11)$$

Hierbei darf die Reihenentwicklung in den Exponenten von e (wie hier geschehen) praktisch meist beim ersten Gliede abgebrochen werden. Man kann mithin den „Beeinflussungskoeffizienten" α der Kristallisationskurven in derartigen Systemen in recht guter Annäherung als unabhängig von der Konzentration annehmen. Beim Übergang zu Briggschen Logarithmen nimmt (11) folgende Gestalt an:

$$K_x = x_a K_a 10^{r x_b^2} + x_b K_b 10^{r x_a^2}, \quad (11\,a)$$

wobei $r = \frac{\alpha}{2{\cdot}3} = \text{const.}$ bedeutet.

Bei dieser III. Gruppe von Systemen ist α bzw. r stets negativ.

System Hg—Zn. Dieses System ist schon als erstes Beispiel der I. Gruppe besprochen worden. Hierbei wurde bereits darauf hingewiesen, dass der Faktor K_x nur angenähert konstant ist. Beachtet man, dass in diesem System die Werte für K_a und K_b in Wirklichkeit etwas höher gefunden wurden, als sich aus den Schmelzwärmen ergibt, und berücksichtigt daher den Beeinflussungskoeffizienten α, so lassen sich die gefundenen K_x-Werte gut darstellen, wenn

$$K_{Zn} = -1{\cdot}41, \quad K_{Hg} = -1{\cdot}51 \quad \text{und} \quad r = -0{\cdot}23$$

gesetzt werden. Auf diese Weise führt die Berechnung nach (11a) und (7) bei allen Konzentrationen zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung mit den Messungen von N. A. Puschin.

System Cl_2—$SiCl_4$. Das Schmelzdiagramm dieser beiden Stoffe ist von W. Biltz und E. Meinecke[1]) bestimmt worden. Die beiden reinen Stoffe schmelzen bei 170·5° bzw. 205°, das Eutektikum bei 156° abs. Die Zusammensetzung des Eutektikums beträgt etwa 28 Molproz. $SiCl_4$. Rechnet man die von den Verfassern für Cl-Atome angegebenen Konzentrationen auf die Molekulargrösse Cl_2 um, so lässt sich das gemessene Schmelzdiagramm mit folgenden drei Konstanten:

1) W. Biltz und E. Meinecke, Z. anorg. Ch. **131**, 14. 1923.

$$Cl_2: \quad K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}8805 \quad \text{bzw.} \quad K_b = -11{\cdot}0,$$

$$SiCl_4: \quad K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}9605 \quad \text{bzw.} \quad K_a = -12{\cdot}0$$

und

$$r = -0{\cdot}205$$

nach (11a) und (7) in bester Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen. Die grösste Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung tritt bei 71·8 Molproz. $SiCl_4$ auf und beträgt nur 0·9°.

System $NaCl$—NaF. Dieses System soll zeigen, dass auch Schmelzdiagramme von typischen Elektrolyten den hier aufgestellten neuen Beziehungen genügen. In Fig. 6a sind für das System $NaCl$—NaF die Messergebnisse der thermischen Analyse von A. Wolters[1]) wiedergegeben. Die gefundenen Werte für $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ bilden eine — für diese III. Gruppe typische — zur x-Achse deutlich konvexe Kurve (Fig. 6b). Die mit den Konstanten

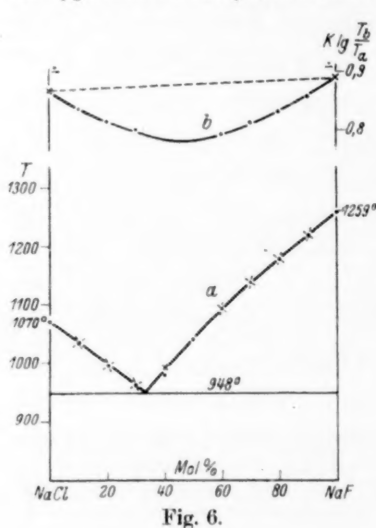


Fig. 6.

$$NaCl: \quad K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}868$$

bzw. $K_b = -12{\cdot}40,$

$$NaF: \quad K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}893$$

bzw. $K_a = -12{\cdot}75$

und $r = -0{\cdot}20$

berechneten Kristallisationskurven stimmen, wie aus Fig. 6a zu ersehen ist, mit den für dieses System experimentell gefundenen Temperaturen überein. Aus den bekannten Schmelzwärmen $Q_{NaCl} = 7220$ und $Q_{NaF} = 7820$ cal/Mol[2]) berechnen sich für 2%ige Schmelzen:

$$NaCl: \quad K'_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}906 \quad \text{bzw.} \quad K'_b = -12{\cdot}95,$$

$$NaF: \quad K'_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}914 \quad \text{bzw.} \quad K'_a = -13{\cdot}05,$$

also etwas höhere Werte, als oben aus dem Diagramm gefunden wurden (in Fig. 11b mit -·- eingezeichnet).

System H_2O—$HCOOH$. Mit diesem Beispiel soll gezeigt werden, dass sich auch Systeme mit Wasser als einer Komponente prinzipiell der Gleichung (7) und (11a) unterordnen lassen, wie sich auch Wasser hinsichtlich der allgemeinen eutektischen Gleichung (15) nicht ausgesprochen abweichend verhielt[3]). Die Löslichkeits-

[1]) A. Wolters, N. Jb. Min. **30**, 57. 1910. [2]) Landolt-Börnstein, loc. cit. [3]) E. Kordes, Z. anorg. Ch. **167**, 97. 1927.

kurven dieses Systems sind von FAUCON[1]) bestimmt worden. Das Eutektikum liegt hier bei 224° abs. und 47·75 Molproz. *HCOOH*. Die einzelnen experimentellen Daten sind aus der Tabelle 3 zu ersehen. Das System lässt sich mit den Konstanten:

$$H_2O:\quad K_b\cdot\log\frac{T_b}{T_a}=0{\cdot}884 \quad \text{bzw.} \quad K_b=-68{\cdot}0,$$

$$HCOOH:\quad K_a\cdot\log\frac{T_b}{T_a}=0{\cdot}968 \quad \text{bzw.} \quad K_a=-74{\cdot}5$$

und

$$r=-0{\cdot}310$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen. Die grösste Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung beträgt hier nur 0·8° (bei 88·1% *HCOOH*) (vgl. Tabelle 3, Spalte 3).

Tabelle 3. System H_2O—*HCOOH* (gefundene Werte nach FAUCON). $K_{H_2O}=-68{\cdot}0$. $K_{HCOOH}=-74{\cdot}5$. $r=-0{\cdot}31$.

Molproz. *HCOOH*	Abs. Kristallisationstemp.		Molproz. *HCOOH*	Abs. Kristallisationstemp.	
	gef.	ber.		gef.	ber.
0	273	—	39·5	233	232·9
5·25	268	268·0	47·75	224	224·0 = Eut.
10·5	263	363·1	53·0	233	232·7
15·6	258	258·1	59·5	243	242·0
20·4	253	253·0	67·2	253	252·5
25·4	248	247·7	76·7	263	262·9
30·3	243	242·3	88·1	273	273·8
34·7	238	—	95·0	—	279·2
			100·0	281·5	—

Mit den bekannten Schmelzwärmen der reinen Komponenten $Q_{H_2O}=1437$ und $Q_{HCOOH}=2640$ cal/Mol[2]) berechnen wir nach (9) für eine Lösung von 2 Molproz. des zweiten Stoffs:

$$H_2O:\quad K_b'\cdot\log\frac{T_b}{T_a}=0{\cdot}909 \quad \text{bzw.} \quad K_b'=-69{\cdot}9,$$

$$HCOOH:\quad K_a'\cdot\log\frac{T_b}{T_a}=0{\cdot}936 \quad \text{bzw.} \quad K_a'=-72{\cdot}0.$$

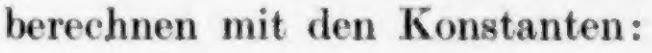
Diese calorimetrisch berechneten Faktoren fügen sich gut in die aus den Löslichkeitskurven erhaltene Abhängigkeit des Faktors K_x von der Konzentration ein. Da es sich bei beiden Komponenten um Stoffe handelt, die zur Assoziation neigen, heben sich in diesem System die hieraus zu erwartenden Abweichungen anscheinend soweit auf, dass sie sich weder auf die Gestalt der Löslichkeitskurven noch auf die Lage des eutektischen Punktes, der mit Gleichung (15) gut übereinstimmt, merklich auswirken.

System *Bi*—*Pb*. Auch metallische Stoffe können mitunter Schmelzdiagramme geben, die zum Typus dieser III. Gruppe gehören. Ein Beispiel bietet das von

---

[1]) FAUCON, Ann. Chim. (8) **19**, 70. 1910. Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, loc. cit., 5. Aufl., Erg.-Bd. I, S. 271. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, loc. cit.

W. E. Barlow[1]) untersuchte System *Bi—Pb* (Fig. 7a). Von den in diesem System auftretenden Grenzmischkristallen mag hier abgesehen werden. Der Verlauf der gefundenen K_x-Werte ist aus Fig. 7b zu ersehen. Das Diagramm lässt sich gut berechnen mit den Konstanten:



$$Bi\colon\ K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}849 \quad \text{bzw.} \quad K_b = -20{\cdot}0,$$

$$Pb\colon\ K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}8065 \quad \text{bzw.} \quad K_a = -19{\cdot}0$$

und $r = -0{\cdot}71.$

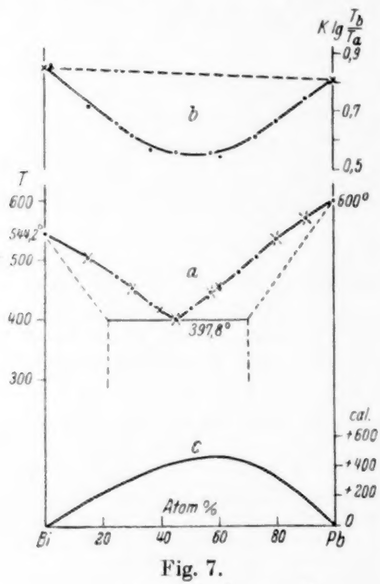


Fig. 7.

Die in diesem System gemessene Gefrierpunktserniedrigung von Blei ergibt nach van 't Hoff für reines Blei $\frac{Q_a}{T_a} = 4{\cdot}0$. Aus der bekannten Schmelzwärme[2]) würde $\frac{Q_a}{T_a} = 2{\cdot}0$, und hieraus ein wesentlich niedrigerer Wert für K_a' folgen. Somit zeigt Blei auch in diesem System wie so häufig eine viel kleinere Gefrierpunktserniedrigung, als auf Grund seiner Schmelzwärme zu erwarten wäre.

Für Wismut berechnet sich nach (9) aus der calorimetrisch gemessenen Schmelzwärme (Mittelwert $Q_b = 2510$ cal/Atom[2])) bei 2% *Pb*:

$$K_b' \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}8609 \quad \text{bzw.} \quad K_b' = -20{\cdot}27$$

in Übereinstimmung mit obigem Wert (in Fig. 7b mit ∸ eingezeichnet).

IV. Gruppe. Der Faktor K_x ändert sich mit der Konzentration längs einer zur x-Achse konkaven Kurve. Systeme mit einer Mischungslücke im flüssigen Zustand.

Wird in (11) bzw. (11a) a bzw. r positiv, so ergeben sich Werte für $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$, die oberhalb der verbindenden Geraden verlaufen. Die berechneten Kristallisationskurven liegen dann im Gegensatz zu den soeben besprochenen Systemen der III. Gruppe oberhalb derjenigen, welche sich bei $a = 0$ ergeben würden. Unter gewissen Bedingungen kann die Kristallisationskurve eines Stoffs bei positivem a zugleich ein Minimum und ein Maximum aufweisen. Wir gelangen dann also zu einem Schmelzdiagramm, wie es (im instabilen Zustand) für Systeme mit Mischungslücke im flüssigen Zustand charakteristisch ist.

[1]) W. E. Barlow, Z. anorg. Ch. **70**, 178. 1911. [2]) Landolt-Börnstein, loc. cit.

System *Sn—Zn*. In Fig. 8a sind die von HEYCOCK und NEVILLE sowie von R. LORENZ und D. PLUMBRIDGE[1]) gefundenen Kristallisationstemperaturen dieses Systems wiedergegeben. Fig. 8b zeigt den dazugehörigen Verlauf der gefundenen $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$-Werte, die hier im Gegensatz zu den Systemen der III. Gruppe deutlich oberhalb der verbindenden Geraden liegen. Mit den Konstanten:

$$Sn:\ K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}738$$

bzw. $K_b = -5{\cdot}4$,

$$Zn:\ K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}683$$

bzw. $K_a = -5{\cdot}0$

und $r = +0{\cdot}32$

berechnet sich nach Gleichung (11a) und (7) ein Schmelzdiagramm, das mit dem experimentell bestimmten vollkommen übereinstimmt.

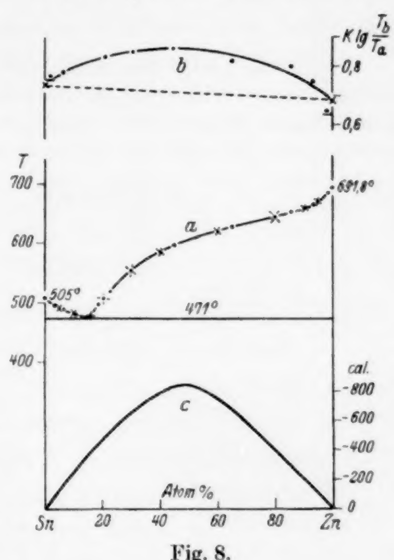


Fig. 8.

Vermittels der Schmelzwärmen[2]) erhält man nach Gleichung (9) bei Zusatz von 2% des anderen Stoffs:

$$Sn:\ Q_b = 1660 \text{ cal/Atom} \rightarrow K_b' \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}765 \quad \text{bzw.} \quad K_b' = -5{\cdot}6,$$

$$Zn:\ Q_a = 1770 \text{ cal/Atom} \rightarrow K_a' \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}633 \quad \text{bzw.} \quad K_a' = -4{\cdot}71$$

(in Fig. 13b mit -·- eingezeichnet).

Auch bei Systemen mit einer Mischungslücke im flüssigen Zustand, kann bei der Berechnung die Verwendung eines konstanten „Beeinflussungskoeffizienten" $+\alpha$ bzw. $+r$ — also des ersten Gliedes der Reihe im Exponenten in (11) bzw. (11a) — vielfach noch genügen.

System *Pb—Cu*[3]). Die Schmelzpunkte von *Pb* und *Cu* sind 600° bzw. 1353·8° abs. Das Eutektikum liegt praktisch bei 0% *Cu*. Die Mischungslücke erstreckt sich von etwa 43 bis 80 Atomproz. *Cu*. Die von HEYCOCK und NEVILLE sehr sorgfältig gemessene Kristallisationskurve von *Cu* lässt sich nach (11a) und (7) recht gut berechnen, wenn folgende Konstanten benutzt werden:

---

[1]) Vgl. R. LORENZ und D. PLUMBRIDGE, Z. anorg. Ch. **83**, 228. 1913. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, loc. cit. [3]) HEYCOCK und NEVILLE, J. chem. Soc. London **61**, 911. 1892. Phil. Trans. (A) **189**. 1897. Vgl. GMELIN-KRAUT, Handbuch, 7. Aufl., Bd. V, 1, S. 1320. 1909.

$$Pb\colon\ K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}865 \quad \text{bzw.} \quad K_b = -2{\cdot}45,$$

$$Cu\colon\ K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}441 \quad \text{bzw.} \quad K_a = -1{\cdot}25$$

und $$r = +0{\cdot}55.$$

Man erhält hierbei eine Kristallisationskurve, die im Gebiet der beobachteten Mischungslücke im flüssigen Zustand grösstenteils horizontal verläuft. Die maximale Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung beträgt in diesem System (zwischen etwa 75 und 90 Atomproz. *Cu* und 1226° bis 1250° abs.) etwa 10° bis 15°.

System Triphenylmethan—Hydrochinon. Dieses von R. KREMANN, F. ODELGA und O. ZAWODSKY[1]) untersuchte System zeigt analog wie das System *Pb*—*Cu* eine bei höheren Temperaturen sich schliessende Mischungslücke im flüssigen Zustand. Die gefundene Kristallisationskurve lässt sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund mit den Konstanten:

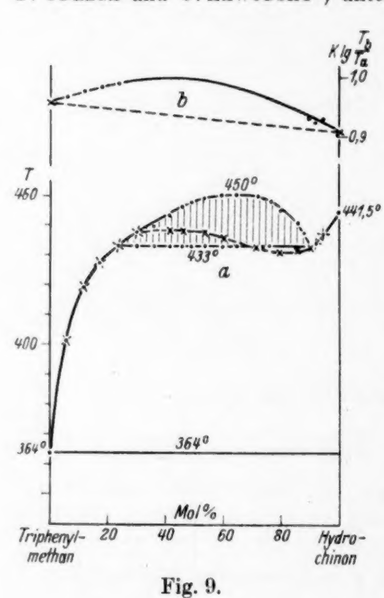


Fig. 9.

$$\text{Triphenylmethan:}\ K_b \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}9565$$

bzw. $$K_b = -11{\cdot}4,$$

$$\text{Hydrochinon:}\ K_a \cdot \log \frac{T_b}{T_a} = 0{\cdot}906$$

bzw. $$K_a = -10{\cdot}8$$

und $$r = +0{\cdot}11$$

berechnen.

Die hohen Werte 0·906 und 0·9565 entsprechen den bei organischen Stoffen üblichen grossen Entropieänderungen beim Schmelzen. Fig. 9a enthält die gefundenen und berechneten Kristallisationstemperaturen. Man erkennt, dass die Berechnung mit obigen Konstanten in diesem System innerhalb der Mischungslücke zu einem deutlichen Maximum und Minimum führt. Im stabilen Zustand ergibt sich hieraus die Horizontale als Gleichgewichtsisotherme der Hydrochinonkristalle mit den beiden gesättigten Flüssigkeiten. Der Verlauf der Werte für $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ mit der Konzentration ist aus Fig. 9b zu ersehen.

Die maximale Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung beträgt hier (im stabilen Teil) nur 0·5°.

Theoretisches Gesamtergebnis.

An Hand der oben besprochenen zahlreichen Beispiele eutektischer Systeme ist gezeigt worden, dass sich die Kristallisations- bzw.

[1]) R. KREMANN, F. ODELGA und O. ZAWODSKY, Monatsh. Ch. **42**, 117. 1921.

Löslichkeitskurven im allgemeinen gut vermittels der empirisch gefundenen Gleichung (7) bzw. (7a) darstellen lassen. Hierbei ist K_x im allgemeinen Fall ein konzentrationsabhängiger Faktor. Er ändert sich mit der Konzentration nach (11) bzw. (11a). Der Einfachheit halber werden in dieser Näherungsgleichung die höheren Glieder im Exponenten nicht mitberücksichtigt. Der „Beeinflussungskoeffizient" α bzw. r kann jedoch trotzdem in der Regel praktisch als konstant angenommen werden.

Ist $\alpha = 0$, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

I. Gruppe von Systemen. Hier ist $K_a = K_b$. Daraus ergibt sich ein von der Konzentration vollkommen unabhängiger Faktor K_x. Dieser Fall kann nur eintreten, wenn die Entropieänderungen $\frac{Q}{T}$ beim Schmelzen beider reinen Stoffe vollkommen gleich sind.

II. Gruppe von Systemen. Hier ist K_a nicht gleich K_b. Infolgedessen ändert sich K_x linear mit der Konzentration.

Wenn α ungleich Null und negativ ist, so liegen die Werte für K_x unterhalb der Geraden, die K_a mit K_b verbindet (III. Gruppe von Systemen). Die Kristallisationskurven liegen hier bei tieferen Temperaturen als bei $\alpha = 0$. Dieser Typus von Schmelzdiagrammen ist charakteristisch für viele Systeme aus zwei Elektrolyten, tritt aber ebensogut auch bei anderen Stoffpaaren auf.

Wenn α ungleich Null und positiv ist, so treten K_x-Werte auf, die oberhalb der Geraden liegen, die K_a mit K_b verbindet (IV. Gruppe von Systemen). Die Kristallisationskurven liegen in solchen Systemen höher als bei $\alpha = 0$. Im extremen Fall werden hier Zustandsdiagramme mit einer Mischungslücke im flüssigen Zustand erhalten.

In verdünnten Lösungen kann K bei normaler Gefrierpunktserniedrigung aus den Schmelztemperaturen beider Stoffe und der Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels berechnet werden. Der Faktor $K \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ ist dagegen, wie aus Gleichung (9) folgt, bei **normaler** Gefrierpunktserniedrigung für jeden **reinen** Stoff durch seine Schmelztemperatur und seine Schmelzwärme bestimmt und daher in solchen Lösungen unabhängig von der Natur des zugesetzten Stoffs. Seine Abhängigkeit von der Entropieänderung beim Schmelzen ist folgende: Bei niedrigen Entropieänderungen hat eine geringe Erhöhung

derselben ein sehr starkes Anwachsen des Faktors $K \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ zur Folge; dagegen ändert sich der Faktor, wenn $\frac{Q}{T}$ grösser als etwa 6 bis 8 wird, nur noch sehr wenig, wenn $\frac{Q}{T}$ stark ansteigt, und strebt bei $\frac{Q}{T} \to \infty$ dem Wert Eins zu.

Der „Beeinflussungskoeffizient" a bzw. r hängt von den Vorgängen in der Schmelze ab. Wird beim Mischen der flüssigen Komponenten eine merkliche Menge Wärme **entwickelt,** so ist a bzw. r **negativ** (III. Gruppe). Wird dagegen hierbei eine merkliche Menge Wärme **verbraucht,** so ist a bzw. r **positiv** (IV. Gruppe).

Als Beispiele seien zwei von den oben behandelten metallischen Systemen genannt, für die die Mischungswärmen der flüssigen Komponenten von M. Kawakami[1]) calorimetrisch gemessen worden sind. Im System *Bi—Pb* wird beim Mischen Wärme entwickelt (Fig. 7c). Die Wärmemengen sind hier wie auch im folgenden System in Grammcalorien pro Grammatom der Mischung angegeben. Der positiven Mischungswärme entspricht in diesem System ein negativer Faktor a bzw. r. Dieser Fall ist bei flüssigen Metallmischungen nach Kawakami bedeutend seltener, als der mit negativer Mischungswärme, wie z. B. in dem System *Sn—Zn*. Dieses System bildet mit seiner recht erheblichen negativen Mischungswärme (Fig. 8c) und entsprechend positivem a bzw. r mithin einen Übergang zu den Systemen mit einer Mischungslücke im flüssigen Zustand[2]).

Will man mittels der Gleichungen (7) und (11) bzw. (11a) das gesamte Schmelzdiagramm berechnen, so geht man folgendermassen vor. Unter der Voraussetzung, dass in den verdünnten Lösungen das van 't Hoffsche Gesetz gilt, berechnet man für jede Komponente bei zwei oder drei verschiedenen geringen Konzentrationen des zweiten Stoffs nach Gleichung (9) die K_x-Werte. Durch graphische Extrapolation erhält man hieraus die Faktoren K_a und K_b für die beiden reinen Komponenten. Falls in den flüssigen Mischungen keine deutlichen Mischungswärmen auftreten, lassen sich mit diesen beiden Konstanten, da in diesem Falle $r = 0$ ist, nach obigen Gleichungen die stabilen Kristallisationstemperaturen für alle Konzentrationen berechnen.

Ergibt eine sorgfältige Messung der Kristallisationstemperatur bei irgendeiner beliebigen höheren Konzentration (die aus mathematischen Gründen nicht bei $x = 0{\cdot}5$ liegen soll) eine merkliche Abweichung von der Berechnung mit $r = 0$, so treten in den Mischungen zwischen den flüssigen Komponenten noch zusätzliche Kräfte auf, die in Gleichung (11a) durch einen bestimmten konzentrationsunabhängigen Wert von r berücksichtigt werden müssen. Ist die gemessene Kristallisationstemperatur höher als die mit $r = 0$ berechnete, so ist r positiv, im anderen

[1]) M. Kawakami, Z. anorg. Ch. **167**, 345. 1927. [2]) Im hier nicht näher erörterten System *Sn—Cd* ergibt sich ebenfalls ein positives r; nach Kawakami geben diese beiden Metalle beim Mischen im flüssigen Zustand entsprechend auch eine deutlich negative Mischungswärme.

Falle dagegen negativ. Hierauf berechnet man für die bei der experimentellen Beobachtung benutzte Konzentration mit zwei verschiedenen Werten von r die zugehörigen Kristallisationstemperaturen der betreffenden Komponenten. Man wählt hierbei r zweckmässigerweise derart, dass einmal eine höhere, das andere Mal eine tiefere Temperatur als experimentell gefunden erhalten wird. Trägt man diese beiden Temperaturen und die mit $r=0$ berechnete in ein Diagramm mit den Koordinaten T und r ein und verbindet die drei berechneten Punkte durch eine Kurve, so kann man aus derselben den zur beobachteten Kristallisationstemperatur gehörigen r-Wert leicht ablesen. Mit diesem, aus **einer einzigen** Mischung experimentell ermittelten r-Wert und aus den calorimetrisch berechneten Konstanten K_a und K_b der beiden reinen Stoffe kann nunmehr das **gesamte** Kristallisationsdiagramm nach (11a) und (7) berechnet werden.

Die Abhängigkeit des Faktors K_x bzw. $K_x \cdot \log \frac{T_b}{T_a}$ von der Konzentration ist von grösstem Einfluss auf die Gestalt der Kristallisationskurven. Bei konstantem K_x tritt, wenn $\frac{Q}{T}$ nicht zu gross ist, ein schwach angedeuteter Wendepunkt auf der Kristallisationskurve auf (Fig. 1). Im System Benzol—Urethan (Fig. 3) erkennt man dagegen einen sehr deutlichen Wendepunkt auf der Urethankurve. Solche Kristallisationskurven werden stets beobachtet, wenn der Faktor K_x durch Zusatz des zweiten Stoffs erhöht wird. Die bei geringen Konzentrationen zur x-Achse konvexe Krümmung fällt dagegen fort oder geht sogar in eine deutlich konkave Krümmung über, wenn der Faktor K_x durch Zusatz des zweiten Stoffs erniedrigt wird. So ist z. B. im System *Pb—Sb* (Fig. 4) die *Sb*-Kurve von Beginn an mehr oder weniger konkav zur x-Achse gekrümmt, während die *Pb*-Kurve in demselben System deutlich konvex beginnt. Aus dem gleichen Grunde sind allgemein in Systemen mit negativem r, wenn die K_x-Werte ein Minimum zeigen, beide Kristallisationskurven ohne deutlich konvexen Teil und daher auch ohne ausgesprochenen Wendepunkt (Fig. 6 und 7), während umgekehrt bei positivem r mit einem Maximum auf der Kurve der K_x-Werte beide Kristallisationskurven deutlich konvex zur x-Achse beginnen (Fig. 8 und 9).

Im Eutektikum stimmt bei $K_x = \text{const.}$ der Exponent $\frac{1}{c_{\text{eut}}+1} = k$ stets mit der relativen Gefrierpunktserniedrigung $\frac{T_b - t_b}{T_b}$ bzw. $\frac{T_a - t_a}{T_a}$ bei $x = 0{\cdot}5$ überein[1]). Hieraus erhalten wir in Systemen mit kon-

[1]) Vgl. auch E. Kordes, Z. anorg. Ch. **167**, 98. 1927.

stantem K_x für das Eutektikum (hier ist $t_a = t_b = T_e$) aus der Partialgleichung (3) und aus (6) die Beziehung:

$$c_{\text{eut}} = \frac{1}{1 - \log \frac{T_b}{T_a} \cdot K_x} \quad (12)$$

und nach Einsetzen von (9)[1]):

$$c_{\text{eut}} = - \frac{1'69}{\log \left[\frac{\frac{Q_a}{RT_a} - 0'98}{\frac{Q_a}{RT_a} - 0'02} \right]}. \quad (13)$$

Wenn die Entropieänderungen beider reinen Stoffe nicht gleich sind, ist auch (13) nicht mehr genau gültig.

In der I. Mitteilung[2]) war vom Verfasser an Hand der Gleichung (1) von SCHRÖDER-VAN LAAR für ideale Schmelzkurven die Beziehung:

$$c_{\text{eut}} = \frac{1}{1'374} \cdot \frac{Q}{T} \quad (14)$$

abgeleitet worden. Die nach (13) berechnete Kurve zeigt oberhalb $\frac{Q}{T} = 2'5$ ebenfalls einen praktisch linearen Verlauf. Diese Gerade ergibt jedoch eine bedeutend steilere Abhängigkeit des eutektischen Exponenten c_{eut} von $\frac{Q}{T}$ als (14). Nach den nunmehrigen Ausführungen können die Werte für c_{eut} nur dann mit den nach (14) berechneten übereinstimmen, wenn in den betreffenden Systemen eine erhebliche positive Mischungswärme im flüssigen Zustand auftritt. Bei der Mehrzahl der in Tabelle 8 der I. Mitteilung aufgezählten Systeme dürfte diese Bedingung auf Grund der Gestalt der Kristallisationskurven wohl erfüllt gewesen sein.

Ebenso darf nach den neuen Betrachtungen angenommen werden, dass auch ein grosser Teil der in der früheren statistischen Arbeit des Verfassers[3]) benutzten Systeme, die mit Ausnahme der metallischen Systeme im Vergleich zu (13) etwas zu niedrige eutektische Gruppenkonstanten c_{eut} ergeben hatten, in die III. Gruppe von Systemen mit negativem r bzw. positiver Mischungswärme im flüssigen Zustand gehört.

Durch die Ausführungen dieser II. Mitteilung ist nunmehr auch endgültig verständlich geworden, wodurch die vom Verfasser seiner-

[1]) Bei 2 Molproz. B ist $\log \frac{x_a}{x_b} = +1'69$. [2]) Loc. cit. [3]) E. KORDES, Z. anorg. Ch. **167**, 98. 1927.

zeit für das Eutektikum aufgefundene auffallend einfache Beziehung:

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_a} = x_a : x_b \tag{15}$$

eine so allgemeine Gültigkeit zeigt, und zwar sowohl bei Metallen, als auch Elektrolyten und Molekülverbindungen. Denn im Eutektikum sind stets, sofern keine Abweichungen vom normalen Molekularzustand der Teilchen bzw. vom Quotienten $\frac{x_a}{x_b}$ auftreten, die K_x-Werte der Kristallisationskurven **beider** Komponenten einander gleich, wodurch sich aus Gleichung (7) obige einfache allgemeine eutektische Beziehung (18) ergibt.

Die Tatsache, dass in dieser Gleichung sowohl die Temperaturen als auch die Molenbrüche als Quotienten auftreten, ist für die Anwendbarkeit der Gleichung ganz besonders günstig, da hierdurch der Einfluss verschiedener Nebeneffekte stark vermindert wird.

Zusammenfassung.

Es wird eine Gleichung aufgestellt, mit der sich die vollständigen Kristallisationsdiagramme binärer eutektischer Systeme berechnen lassen. Die Gleichung enthält drei physikalisch begründete Konstanten. Zwei derselben lassen sich — bei normaler Gefrierpunktserniedrigung in verdünnten Lösungen — mittels der Schmelzwärmen und der Schmelztemperaturen der beiden reinen Stoffe berechnen. Die dritte Konstante ist ein Korrekturfaktor, der die positiven oder negativen Mischungswärmen der Komponenten im flüssigen Zustand berücksichtigt. Zur Ermittlung dieser Konstante genügt die Bestimmung der Kristallisationstemperatur bei einer einzigen höheren Konzentration. In Systemen ohne deutlische Mischungswärme kann diese dritte Konstante gleich Null gesetzt werden.

An Hand einer grösseren Anzahl bekannter Schmelzdiagramme wird die allgemeine Gültigkeit der neuen Gleichung bewiesen. Sie ist unabhängig von der Stoffart der reinen Komponenten und gilt daher für Metalle, Salze, Molekülverbindungen und ebenso für wässerige Lösungen.

Auch Systeme mit einer Mischungslücke im flüssigen Zustand können in dieser Weise berechnet werden.

Leipzig, Mineralogisches Institut der Universität.
10. Mai 1932.

Über die Bedeutung des Lösungsmittels für die Löslichkeit von Salzen und die Aktivitätskoeffizienten der Ionen.

Von

J. N. Brönsted, Agnes Delbanco und Kirsten Volqvartz.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Kopenhagen.)

(Eingegangen am 20. 8. 32.)

Auf Grundlage von Messungen der Löslichkeit von Kobaltammoniaksalzen in verschiedenen Lösungsmitteln ist einerseits eine Prüfung der Debye-Hückelschen Theorie, andererseits eine Berechnung von Ionenverteilungszahlen unternommen. Die Anwendung der elektrostatischen Löslichkeitsformel nach Born und der Begriff der individuellen Ionenpotentiale sind diskutiert.

1. Einleitung.

Für die allgemeine Theorie der Salzlösungen sind insbesondere zwei Probleme von Bedeutung. Erstens handelt es sich um die Abhängigkeit des Potentials oder der absoluten Aktivitätskoeffizienten der Salze oder Ionen vom Lösungsmittel bei unendlicher Verdünnung (Problem 1). Zweitens um die Grösse der „Salzwirkung“, d. h. die Wirkung der interionischen Kräfte und Ionenassoziationen bei veränderlichem Medium (Problem 2). Der Zweck des folgenden ist, einen Beitrag zu diesen beiden Problemen zu liefern.

Mit dem Begriff des Potentials oder der Aktivität ist die Löslichkeit am engsten verknüpft. Aus dem Löslichkeitsverhältnis eines Salzes in zwei Medien ist sofort das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten in diesen Lösungsmitteln zu berechnen, wenn die Löslichkeiten genügend klein sind. Bei grösserer Löslichkeit kommt dazu die Wirkung elektrostatischer Kräfte, deren Grösse wiederum vom Medium abhängig sind. Die Behandlung der beiden oben genannten Probleme muss also eine gemeinsame sein.

2. Löslichkeit von Kobaltamminsalzen in Methanol. Der elektrostatische Konzentrationseffekt.

Die in diesem Abschnitt und in Abschn. 3 zu besprechenden Versuche, die einen Beitrag zur Lösung des zweiten der oben genannten Probleme beabsichtigen, wurden schon in 1925 bis 1926 von A. Delbanco ausgeführt. Die Arbeit wurde von Williams fort-

gesetzt, der seine Resultate schon veröffentlicht hat[1]). Eine Beschreibung der experimentellen Methode ist in seiner Publikation zu finden. Auf Details in der Feststellung unserer Ergebnisse können wir hier nicht eingehen. In allen Fällen wurde auf die Definiertheit der Sättigungssalze und die Stabilität der gesättigten Lösungen in der zur Sättigung notwendigen Zeit genügende Rücksicht genommen. Zunächst sind die Versuche angeführt, die zur Bestimmung des elektrostatischen Salzeffekts ausgeführt wurden. Tabelle 1 enthält die Daten für ein-einwertige Salze in Lösungen von Salzen des gleichen Typus. Die Tabellen 2 bis 4 geben die Daten für zwei-einwertige Salze, d. h. Salze, die ein zweiwertiges Kation und ein einwertiges Anion enthalten. In der ersten Kolonne ist die Molarität (Mol pro Liter) des Lösungsmittels, in der zweiten die Löslichkeit s, die auch in Molarität ausgedrückt ist, in der vierten der negative Logarithmus von s und in der dritten Kolonne $\sqrt{\mu}$, d. h. die Quadratwurzel der Ionenstärke, angeführt.

Tabelle 1. Löslichkeit von Croceosalzen in methanolischen Lösungen von ein-einwertigen Salzen bei $t=20°$.

m	s	$\sqrt{\mu}$	$-\log s$
a) Croceobromat in Natriumperchlorat.			
0	0·000116	0·0108	3·9356
0·0005	0·000126	0·0250	3·8996
0·001	0·000127	0·0335	3·8962
0·002	0·000136	0·0462	3·8665
0·004	0·000147	0·0644	3·8327
b) Croceobromat in Natriummonojodacetat.			
0	0·00111	0·0105	2·9547
0·001	0·00120	0·0335	2·9208
0·002	0·00130	0·0462	2·8861
0·004	0·00144	0·0644	2·8416
c) Croceochlorid in Natriummonojodacetat.			
0	0·000599	0·0244	3·2230
0·0005	0·000617	0·0334	3·2097
0·001	0·000625	0·0403	3·2041
0·002	0·000652	0·0515	3·1857
0·004	0·000693	0·0686	3·1574
d) Croceochlorid in Natriumperchlorat.			
0	0·000598	0·0245	0·0223
0·001	0·000640	0·0406	0·01938
0·002	0·000679	0·0517	0·01681

[1]) J. W. Williams, J. Am. chem. Soc. 51, 1112. 1929.

Tabelle 2. **Löslichkeit von Chloropentamminkobaltchlorid in methanolischen Salzlösungen bei $t = 20°$.**

m	s	$\sqrt{\mu}$	$-\log s$
	a) **Bariumchlorat.**		
0	0·0000515	0·0124	4·288
0·0000761	0·0000580	0·0201	4·237
0·000377	0·0000764	0·0369	4·117
0·000680	0·0000860	0·0480	4·063
0·001525	0·000108	0·0700	3·967
	b) **Strontiumtrichloracetat.**		
0·0000431	0·0000533	0·0170	4·273
0·0000617	0·0000554	0·0188	4·257
0·0001235	0·0000608	0·0235	4·216
0·000485	0·0000754	0·0410	4·123
0·000494	0·0000770	0·0414	4·114
0·000970	0·0000917	0·0564	4·0376
0·001294	0·0000994	0·0646	4·0026
0·001940	0·0001125	0·0785	3·9488
	c) **Manganbenzolsulfonat.**		
0·0000646	0·0000521	0·0187	4·283
0·000204	0·0000720	0·0288	4·142
0·000612	0·0001116	0·0591	3·952
0·001033	0·0001368	0·0591	3·864
0·001836	0·0001808	0·0778	3·744

Wenn die Werte von $\log s$ gegen $\sqrt{\mu}$ graphisch aufgeführt werden, so zeigt sich nach Tabelle 1 mit steigender Verdünnung gute Annäherung an eine Gerade mit der Neigung 1·8. Man kann also als Grenzgesetz schreiben:

$$\log \frac{s}{s_0} = 1{\cdot}8 \sqrt{\mu}$$

wo s_0 die fiktive Löslichkeit bei der Ionenkonzentration Null bedeutet. Diese Gleichung kann auch als

$$-\log f_1 = 1{\cdot}8 \sqrt{\mu} \tag{1}$$

geschrieben werden, wo f_1 den Aktivitätskoeffizient eines einwertigen Ions angibt.

Dieses Resultat stimmt recht gut mit der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung:

$$-\log f = \frac{1{\cdot}81}{(DT)^{3/2}} \cdot 10^6 z^2 \sqrt{\mu}, \tag{2}$$

aus der für $D = 31$, den Wert der Dielektrizitätskonstante des Methanols, und für $z = 1$, d. h. einwertige Ionen, der Ausdruck

$$-\log f = 2{\cdot}1 \sqrt{\mu} \tag{3}$$

folgt.

Tabelle 3. Löslichkeit von Bromopentamminnitrat in methanolischen Salzlösungen bei $t = 20°$.

m	s	$\sqrt{\mu}$	$-\log s$
a) Bariumchlorat.			
0	0·000097	0·0171	4·013
0·000091	0·000119	0·0251	3·925
0·000181	0·000135	0·0308	3·870
0·000211	0·000141	0·0325	3·851
0·000610	0·000200	0·0493	3·690
b) Strontiumbenzolsulfonat.			
0·0000716	0·000116	0·0237	3·937
0·0001145	0·000127	0·0268	3·900
0·000215	0·000146	0·0330	3·833
0·000362	0·000178	0·0402	3·750
0·000724	0·000219	0·0532	3·660
c) Manganbenzolsulfonat.			
0·0000519	0·000098	0·0212	4·010
0·000104	0·000105	0·0250	3·979
0·000184	0·000114	0·0299	3·944
0·000553	0·000144	0·0457	3·843
0·001037	0·000168	0·0601	3·775
0·001843	0·000205	0·0873	3·688
d) Strontiumtrichloracetat.			
0·000163	0·000123	0·0293	3·910
0·000440	0·000155	0·0423	3·808
0·000817	0·000193	0·0551	3·714
0·001228	0·000224	0·0659	3·650

Tabelle 4. Löslichkeit von Chloropentamminbromid in methanolischen Salzlösungen bei $t = 20°$.

m	s	$\sqrt{\mu}$	$-\log s$
a) Strontiumbenzolsulfonat.			
0	0·0000830	0·0158	4·080
0·000090	0·0000970	0·0237	4·013
0·000181	0·000107	0·0294	3·971
0·000361	0·000121	0·0380	3·921
0·000724	0·000136	0·0508	3·867
0·001037	0·000152	0·0597	3·818
b) Strontiumtrichloracetat.			
0·0000431	0·0000907	0·0200	4·0458
0·0000690	0·0000936	0·0221	4·0287
0·000172	0·0001035	0·0288	3·9851
0·000323	0·000113	0·0362	3·9469
0·000690	0·000135	0·0498	3·8684
0·001294	0·0001595	0·0660	3·7972

Wenn man die Daten in den Tabellen 2 bis 4 in gleicher Weise behandelt, dann findet man gleichfalls im verdünnten Gebiete eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen log s und $\sqrt{\mu}$, der Wert der Neigung der Gerade ist aber von Fall zu Fall verschieden und viel grösser als der theoretische, wie Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5. Grenzwert von $\frac{\log \frac{s}{s_0}}{\sqrt{\mu}}$ für zwei-einwertige Salze in methanolischen Lösungen zwei-einwertiger Salze.

System	$\frac{\log \frac{s}{s_0}}{\sqrt{\mu}}$
Chloropentamminchlorid in Bariumchlorat	7·2
„ „ Strontiumtrichloracetat	8·3
„ „ Manganbenzolsulfonat	14·0
Bromopentamminnitrat in Bariumchlorat	10·4
„ „ Strontiumbenzolsulfonat	11·7
„ „ Manganbenzolsulfonat	7·3
„ „ Strontiumtrichloracetat	8·0
Chloropentamminbromid in Strontiumbenzolsulfonat	9·4
„ „ Strontiumtrichloracetat	7·8

Für zwei-einwertige Salze berechnet sich nach der Debye-Hückelschen Theorie

$$-\log f_{21} = 4{\cdot}2\sqrt{\mu} \qquad (4)$$

während experimentell nach Tabelle 5 schwankende, mehr als doppelt zu grosse Werte gefunden wurden. Obwohl es sich hier um Systeme handelt, in denen die mehrwertigen Ionen vom gleichen Vorzeichen sind, und daher nach dem Prinzip der spezifischen Interaktion einfachere Verhältnisse zu erwarten waren, zeigen die Daten, dass die einfache Debye-Hückelsche Theorie für methylalkoholische Lösungen zweiwertiger Ionen im betrachteten Konzentrationsgebiet (10^{-4} bis 10^{-3} mol.) nicht anwendbar ist. Eine allgemeine Extrapolationsgleichung für unendliche Verdünnung kann also hier nicht wie für einwertige Ionen aufgestellt werden.

Für wässerige Lösungen liegt die Sache weit einfacher. Wir haben durch erneute Bestimmungen an zwei-einwertigen Salzsystemen die Theorie verifizieren können, indem für

Croceosulfat in Natriumoxalatlösungen,
Chloropentamminbromid in Calciumformiatlösungen,
Chloropentamminchlorid in Xanthoperchloratlösungen,
Chloropentammin-Tetranitrokobaltiat in Bariumchloridlösungen

als Grenzwert $-\log f_{21} = 1{\cdot}0 \sqrt{\mu}$ gefunden wurde.

3. Das Löslichkeitsverhältnis Wasser/Methanol bei unendlicher Verdünnung.

In diesem Abschnitt ist über die Versuche berichtet, die mit Rücksicht auf, was in der Einleitung als Problem 1 bezeichnet wurde, ausgeführt worden sind. Die Resultate, die die Löslichkeitsdaten einer Reihe von Kobaltammoniaksalzen in Wasser und reinem Methanol umfassen, sind unten tabellarisch zusammengestellt. Sie sind gruppenweise geordnet nach dem der Gruppe von Sättigungssalzen angehörigen gemeinsamen Ion. Die komplexen Kobaltiionen, die zur Anwendung kamen, waren folgende:

Croceoion	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^{\cdot}$
Nitro-rhodano-tetramminion	$[Co(NH_3)_4NO_2CSN]^{\cdot}$
Chloropentamminion	$[Co(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot}$
Bromopentamminion	$[Co(NH_3)_5Br]^{\cdot\cdot}$
Nitratopentamminion	$[Co(NH_3)_5NO_3]^{\cdot\cdot}$
Xanthoion	$[Co(NH_3)_5NO_2]^{\cdot\cdot}$
Tetranitrodiamminion	$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^{\prime}$.

Tabelle 6. Die Löslichkeiten von Croceokobaltsalzen in Wasser und Methanol bei $t = 20°$.

	s_W	$s_{0(W)}$	f_W	s_M	$s_{0(M)}$	f_M	R
Chlorid	0·0441	0·0364	0·816	0·000602	0·000544	0·904	67
Bromid (H_2O)	0·0281	0·0238	0·852	0·001145	0·000995	0·869	
Jodid	0·0185	0·0162	0·873	0·001126	0·000980	0·870	18·2
Chlorat	0·0292	0·0248	0·850	0·000610	0·000550	0·903	45
Bromat	0·0162	0·0143	0·880	0·000120	0·000114	0·958	126
Jodat	0·0240	0·0206	0·860	0·0000606	0·000586	0·966	353
Perchlorat	0·0291	0·0247	0·850	0·00170	0·00143	0·843	17·2
Acetat	0·0412	0·0342	0·830	0·000372	0·000343	0·923	100
Propionat	0·0252	0·0216	0·858	0·000360	0·000332	0·924	65
Butyrat	0·1280	0·0985	0·768	0·00194	0·00162	0·813	48
Cl-Acetat	0·0190	0·0166	0·872	0·000390	0·00036	0·922	46
Br-Acetat	0·0331	0·0279	0·845	0·000675	0·000605	0·898	46
J-Acetat	0·116	0·090	0·773	0·00331	0·00260	0·788	35

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	s_W	$s_{0(W)}$	f_W	s_M	$s_{0(M)}$	f_M	R
Tetranitrokobaltiat . .	0·000352	0·000347	0·979	0·0000322	0·0000314	0·973	10·3
Pikrat (H_2O)	0·00610	0·00562	0·921	0·00190	0·00158	0·75	
Salicylat.	0·0411	0·0341	0·830	0·00631	0·00454	0·720	7·5
m-Nitrobenzoat	0·0203	0·0176	0·869	0·00270	0·00218	0·806	8·1
Sulfat	0·00249	—	—	0·000015	—	—	(166)

Tabelle 7. Die Löslichkeit von Nitro-Rhodanotetramminsalzen in Wasser und Methanol bei $t = 20°$.

	s_W	$s_{0(W)}$	f_W	s_M	$s_{0(M)}$	f_M	R
Chlorid	0·0337	0·0284	0·843	0·00117	0·00101	0·867	28·1
Bromid	0·0541	0·0440	0·813	0·00307	0·00244	0·793	18·0
Perchlorat	0·0248	0·0212	0·856	0·00453	0·00343	0·755	6·2
Tetranitrokobaltiat . .	0·00184	0·00175	0·95	0·000354	0·000328	0·926	5·4
Pikrat (H_2O)	0·000615	0·000600	0·975	0·00542	0·00400	0·74	

Tabelle 8. Die Löslichkeit von Salzen zweiwertiger Kobaltammoniak-kationen in Wasser und Methanol bei $t = 20°$.

	s_W	s_M	R
Chloropentamminchlorid . . .	0·01785	0·000052	340
Chloropentamminbromid . . .	0·0161	0·000084	192
Chloropentamminjodid	0·0464	0·00110	42
Chloropentamminnitrat	0·0460	0·000286	161
Bromopentamminchlorid . . .	0·0108	0·000043	254
Bromopentamminbromid . . .	0·0060	0·0000466	129
Bromopentamminjodid	0·0138	0·000391	35
Bromopentamminnitrat	0·0102	0·000093	109
Nitratopentamminchlorid . . .	0·0331	0·000065	508
Nitratopentamminbromid . . .	0·0260	0·000098	265
Nitratopentamminjodid	0·0338	0·000480	70
Nitratopentamminnitrat	0·0100	0·000048	208
Xanthopentamminchlorid . . .	0·1078	0·000200	540
Xanthopentamminbromid . . .	0·046	0·000180	260
Xanthopentamminjodid	0·097	0·0018	54
Xanthopentamminnitrat	0·0396	0·000231	171

Tabelle 9. Die Löslichkeit von Perchloraten[1]) in Wasser und Methanol bei $t = 20°$.

	s_W	$s_{0(W)}$	f_W	s_M	$s_{0(M)}$	f_M	R
K	0·145	0·111	0·76	0·0060	0·00436	0·72	25·4
Rb	0·0718	0·057	0·80	0·0025	0·00203	0·81	28·0
Cs	0·0844	0·0664	0·78	0·0032	0·00253	0·79	26·2
Croceo	0·0291	0·0247	0·85	0·00170	0·00143	0·843	17·3
Nitrorhodano . .	0·0248	0·0212	0·86	0·00453	0·00343	0·755	6·2

Tabelle 10. Die Löslichkeit von Salzen des Tetranitrodiamminkobalti-anions in Wasser und Methanol bei $t = 20°$.

Kation	s_W	$s_{0(W)}$	f_W	s_M	$s_{0(M)}$	f_M	R
K	0·0651	0·0523	0·803	0·00338	0·00265	0·786	19·8
Rb	0·0250	0·0214	0·856	0·00117	0·00101	0·862	21·2
Cs	0·0170	0·0149	0·877	0·000815	0·000724	0·889	20·6
Croceo	0·000352	0·000347	0·979	0·000322	0·0000314	0·973	11·0
Nitrorhodano . .	0·00184	0·00175	0·950	0·000354	0·000328	0·926	5·4

s ist die direkt gefundene Löslichkeit (Mol pro Liter), s_0 die fiktive Löslichkeit bei unendlicher Verdünnung. Die Indices W und M beziehen sich auf Wasser und Methanol als Lösungsmittel. Mit Ausnahme der drei Salze, deren Namen in den Tabellen (H_2O) beigefügt sind, und die als Monohydrate mit Wasser in Berührung stabil sind, liegen sämtliche benutzte Salze in reinem Zustand mit den Lösungsmitteln in Gleichgewicht vor. Die Löslichkeiten in den beiden Medien sind also vergleichbar.

In den Tabellen 6, 7, 9 und 10, die die Daten der ein-einwertigen Salze enthalten, sind die Aktivitätskoeffizienten f angeführt, die für die gesättigten Lösungen in Methanol und Wasser nach der oben angeführten Formel (1), bzw. nach

$$-\log f_1 = 0{\cdot}5\sqrt{\mu} - 0{\cdot}5\,\mu,$$

die für wässerige Lösungen annähernd gültig ist, berechnet sind. Daraus ist die fiktive Löslichkeit s_0 nach: $s_0 = sf$ bestimmt. Die Werte der Aktivitätskoeffizienten geben ein Mass dafür, wie gross der Fehler ist, den man begeht, wenn man statt der Löslichkeitsverhältnisse bei

[1]) Die Zahlen für die Alkaliperchlorate sind aus der Arbeit von Willard und Smith (J. Am. chem. Soc. 45, 293. 1923) entnommen.

unendlicher Verdünnung dieselben bei der Sättigungskonzentration einsetzt, indem

$$\frac{s_W}{s_M} = \left(\frac{s_W}{s_M}\right)_0 \cdot \frac{f_M}{f_W},$$

$\frac{f_M}{f_W}$ ist also ein Mass für den begangenen Fehler. Man sieht aus den Tabellen, dass dieser Bruch oft in der Nähe von Eins liegt, höchstens etwa 10% davon abweicht und zwar sowohl in positiver wie in negativer Richtung. Für unsere Hauptaufgabe, die Bestimmung der Ionenverteilungskoeffizienten, die oft sehr weit voneinander abweichen, hat die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten also jedenfalls nur sekundäre Bedeutung.

In den hier genannten Tabellen ist $R = \left(\frac{s_W}{s_M}\right)_0$. In Tabelle 8, die zweiwertige Kationen umfasst, sowie für Croceosulfat, das in Tabelle 6 angeführt ist, ist $R = \frac{s_W}{s_M}$, d. h. ist dem direkt bestimmten Löslichkeitsverhältnis ohne Aktivitätskorrektur gleich gesetzt. Eine solche Korrektur ist nämlich für methylalkoholische Lösungen zweiwertiger Ionen nach Abschn. 2 nicht anzubringen. Schätzung auf Grundlage der vorliegenden Daten zeigt jedoch, dass der dadurch eingeführte mögliche Fehler nur von mässiger Grösse sein kann.

4. Die Ionenverteilung.

Die als R in den Tabellen angeführten Zahlen geben das Verhältnis der Salzkonzentrationen in Wasser und Methanol, wenn beide Lösungsmittel in bezug auf Salz miteinander in Gleichgewicht sind. R ist also das Teilungsverhältnis des Salzes zwischen den beiden Medien. Dieses Verhältnis setzt sich aus den Teilungsverhältnissen der einzelnen Ionen in folgender Weise zusammen:

$$r_A^x \, r_B^y = R_{A_x B_y}^{x+y}. \tag{5}$$

$R_{A_x B_y}$ ist das Löslichkeitsverhältnis des Salzes $A_x B_y$, r_A und r_B sind die Teilungsverhältnisse der beiden Ionen A und B.

Für Salze des KCl-Typus (AB) sind die aus (5) abgeleiteten Formeln:

$$r_A = \frac{R_{AB}^2}{r_B} \tag{6}$$

$$r_{A'} = \left(\frac{R_{A'B}}{R_{A''B}}\right)^2 r_{A''}, \tag{7}$$

aus welchen die Verteilungszahlen von Ionen mit verschiedenem [Formel (6)] bzw. gleichem Zeichen [Formel (7)] berechnet werden

können. Für Salze des K_2SO_4- oder $MgCl_2$-Typus (AB_2) sind die entsprechenden Ausdrücke:

$$r_A = \frac{R^3_{AB_2}}{r^2_B}, \qquad r_B = \left(\frac{R^3_{AB_2}}{r_A}\right)^{1/2}, \tag{8}$$

$$r_{A'} = \left(\frac{R_{A'B_2}}{R_{A''B_2}}\right)^3 r_{A''}, \qquad r_{B'} = \left(\frac{R_{AB'_2}}{R_{AB''_2}}\right)^{3/2} r_{B''}. \tag{9}$$

Direkt sind aus diesen Formeln natürlich nur gewisse zahlenmässige Relationen der Verteilungszahlen der Ionen ableitbar. Wenn der r-Wert eines einzelnen Ions festgestellt ist, ergeben sich aber auf Grundlage der Salzverteilung R alle die übrigen, den Ionen angehörigen Verteilungszahlen. In unserem Falle haben wir, um eine einfache Ausdrucksweise erreichen zu können, willkürlich für das Chlorion $r_{Cl'} = 100$ gesetzt.

Die in dieser Weise für die verschiedenen Ionen berechneten Verteilungszahlen sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellt. In der ersten Kolonne steht der Name des Ions, in den übrigen Kolonnen stehen die dafür berechneten r-Werte. Wenn es sich z. B. um ein Anion handelt, so lassen sich natürlich für dieses ebenso viele r-Werte berechnen, wie es R-Werte für Salze, die dies Anion enthalten, experimentell ermittelt worden sind. Die Kationen der Salze, die in dieser Weise zur Bestimmung der R-Werte gedient haben, sind über jeder Kolonne geschrieben. Die Zahl 6·6 z. B., die in der zweiten Kolonne von Tabelle 11 steht, bedeutet, dass für das Perchloration $r_{ClO'_4} = 6{\cdot}6$ berechnet worden ist, wenn in Formel (7) die mit dem Croceoperchlorat ermittelten R-Werte (Tabelle 6) und $r_{Cl'} = 100$ eingeführt werden. In entsprechender Weise sind die Zahlen in der zweiten Tabelle, die für Kationen gelten, zu verstehen.

Die Löslichkeitsdaten sind also voneinander nicht unabhängig. Die Prüfung der Übereinstimmung geschieht, wenn man die angeführten für ein Ion nach den Formeln (6) bis (9) berechneten r-Werte in den verschiedenen Kolonnen vergleicht.

Obwohl die Übereinstimmung der r-Werte, die in dieser Weise erhalten wird, wohl etwas zu wünschen übrig lässt, besonders im Falle der mehrwertigen Ionen, so erhält man doch aus den angeführten Daten einen guten Überblick über die Verteilungszahlen der Ionen und die grossen Verschiedenheiten, die von den verschiedenen Ionen erwiesen werden. Sehr ausgesprochen sind z. B. die Verhältnisse, wenn man die r-Werte für die Halogenid- und Halogenationen

Tabelle 11. Die Verteilungszahlen $r\ H_2O/CH_3OH$ für Anionen bei $t = 20°$.

	Croceo	Nitro-rhodano-kobalt	Chloro-pent-ammin	Bromo-pent-ammin	Nitrato-pent-ammin	Mittel
Chloridion	100	100	100	100	100	100
Bromidion	—	40·9	42·5	36·2	36·6	39·1
Jodidion	7·4	4·8	4·4	5·1	5·0	5·3
Nitration	—	—	32·7	28·1	25·5	28·8
Chloration	45·2	—	—	—	—	45·2
Bromation	354	—	—	—	—	354
Jodation	2790	—	—	—	—	2790
Perchloration	6·6	4·9	—	—	—	5·8
Acetation	224	—	—	—	—	224
Propionation	94	—	—	—	—	94
Butyration	51	—	—	—	—	51
Cl-Acetation	47	—	—	—	—	47
Br-Acetation	47	—	—	—	—	47
J-Acetation	27	—	—	—	—	27
Tetranitrokobaltiation	2·4	4·6	—	—	—	3·5
Salicylation	1·3	—	—	—	—	1·3
m-Nitrobenzoation	1·5	—	—	—	—	1·5
Sulfation	2160	—	—	—	—	2160

Tabelle 12. Die Verteilungszahlen $r\ H_2O/CH_3OH$ für Kationen bei $t = 20°$.

	ClO_4	Tetra-nitro-kobalt	*Cl*	*Br*	*J*	NO_3	Mittel
Kaliumion	107	131	—	—	—	—	122
Rubidiumion	123	150	—	—	—	—	143
Caesiumion	113	142	—	—	—	—	131
Croceoion	50	40	—	—	—	—	45
Nitrorhodanoion	6.4	9·7	—	—	—	—	8·3
Cl-Pentamminion	—	—	3920	4630	2640	5050	4060
Br-Pentamminion	—	—	1640	1410	1530	1240	1455
NO_3-Pentamminion	—	—	13900	12200	12200	10900	12300
NO_2-Pentamminion	—	—	15700	11500	5600	6040	9710

vergleicht. Während die relative Wasserlöslichkeit mit steigendem Iongewicht von Cl' zu J' sehr stark abnimmt (100 : 5·3), zeigt sich von ClO_3' zu JO_3' eine noch stärkere Änderung in die entgegengesetzte Richtung (45·2 : 2790). Die relative Wasserlöslichkeit des Jodations ist 500mal grösser als die des Perchlorations und 2000mal grösser als die des Salicylations. Charakteristisch sind auch die mit wachsender Molekülgrösse abnehmenden Werte der organischen Ionen. Je grösser der „organische" Bestandteil, um so geringer ist die relative Wasserlöslichkeit, d. h. um so mehr wird die Löslichkeit in dem „organischen" Lösungsmittel Methanol erhöht.

Bei der Betrachtung der gegebenen Verteilungszahlen muss doch erinnert werden, dass sie nur innerhalb einer Gruppe gleichtypischer Ionen direkt vergleichbar sind. $\frac{r_{Cl'}}{r_{J'}}$ ist gleich 100 : 5·3, $\frac{r_{K^\cdot}}{r_{\text{Croceo}^\cdot}}$ gleich 122 : 45 und $\frac{r_{Cl\text{-Pentammin}^{\cdot\cdot}}}{r_{Br\text{-Pentammin}^{\cdot\cdot}}}$ gleich 4060 : 1455, unabhängig von dem willkürlich gewählten Wert $r_{Cl'} = 100$. $\frac{r_{J'}}{r_{K^\cdot}}$ ist aber nur gleich $\frac{5·3}{122}$, wenn $r_{Cl'} = 100$. Von dieser Unbestimmtheit kann man nicht fortkommen. Die absoluten Verteilungszahlen der Ionen sind nach dem hier angewandten thermodynamischen Verfahren nicht zugänglich.

Einige anschliessende Betrachtungen über die Ionenverteilungszahlen befinden sich im 7. Abschn.

5. Über die Löslichkeit von Croceotetranitrodiamminkobaltiat und Trinitrotriamminkobalt in Wasser und Methanol.

Für die Theorie der Ionenverteilung hat es spezielles Interesse, das Löslichkeitsverhältnis von Salzen mit dem Löslichkeitsverhältnis verwandter Nichtelektrolyte zu vergleichen. Wir haben daher auf eine genaue Bestimmung der Löslichkeiten von den folgenden beiden Verbindungen

$$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^\cdot \; [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]'$$

Croceotetranitrodiamminkobaltiat

und

$$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$$

Trinitrotriamminkobalt

besonderes Gewicht gelegt.

Die Löslichkeiten der erstgenannten Verbindung, die ein Salz ist, sind schon in Tabelle 6 angeführt. Da die Löslichkeit sehr klein ist, haben wir erst nach wiederholten übereinstimmenden Versuchs-

reihen mit verschiedenen Präparaten die angeführten Werte als richtig angenommen.

Die zweite Verbindung ist nach WERNER ein Nichtelektrolyt. Um sie in ganz reinem Zustand zu bekommen, haben wir sie zuerst aus einer Lösung von Kaliumtetrarhodanodiamminchromiat, dann aus reinem Wasser zwischen 40° und 0° zu wiederholten Malen umkristallisiert. Für die molare Leitfähigkeit einer 0·003 mol. Lösung der in dieser Weise gereinigten Verbindung fanden wir bei 20° etwa $\lambda = 0.18$, während WERNER und MIOLATI[1]) $\lambda = 1.55$ angeben. Unser Präparat war also sehr rein. Wahrscheinlich ist die gefundene Leitfähigkeit durch geringfügige Zersetzung verursacht, denn die Leitfähigkeit nimmt insbesondere im Licht mit der Zeit recht erheblich zu. Diese Zunahme ist doch nicht gross genug, um sich bei der Löslichkeitsbestimmung in schädlicher Weise bemerkbar zu machen. Die in Tabelle 13 angeführten Zahlen, bei welchen natürlich keine Aktivitätskorrektion einzuführen ist, sind Mittelwerte mehrerer gut übereinstimmender Bestimmungen.

Tabelle 13. Löslichkeit von Croceotetranitrodiamminkobaltiat und Trinitrotriamminkobalt in Wasser und Methanol bei $t = 20°$.

	$s_{0(W)}$	$s_{0(M)}$	R
Croceosalz	0·000347	0·0000314	11·05
Trinitroverb.	0·00588	0·000694	8·47

Diese Messungen führen also für die beiden Verbindungen zu Löslichkeitsverhältnissen, die sehr wenig verschieden sind. Dies überraschende Resultat wird unten weiter diskutiert.

6. Über die Löslichkeit von Flavotetranitrodiamminkobaltiat und Trinitrotriamminkobalt in verschiedenen Lösungsmitteln.

Das Interesse, das sich an die in Abschn. 5 besprochenen Resultate anknüpfen, hat uns veranlasst, ähnliche Untersuchungen mit einer Reihe von Lösungsmitteln anzustellen. Nur wurde als Salz nicht das sehr schwerlösliche Croceosalz, sondern das damit raumisomere Flavosalz, das in Wasser etwa zehnmal löslicher ist, angewandt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde in allen diesen Versuchen zuerst das Lösungsmittel von den gesättigten Lösungen im Vakuum

[1]) WERNER und MIOLATI, Z. physikal. Ch. 21, 227. 1896.

bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur abdestilliert, und dann der Ammoniakgehalt des Rückstands in gewöhnlicher Weise ermittelt. Die Lösungsmittel waren besonders rein und hinterliessen bei Verdampfung keinen ammoniakhaltigen Rückstand.

Diese Versuche wurden von K. Volqvartz ausgeführt. Die Ergebnisse sind, als Mol pro Liter ausgedrückt, in Tabelle 14 enthalten.

Tabelle 14. **Löslichkeit von Flavotetranitrodiamminkobaltiat (s_2) und Trinitrodiamminkobalt (s_1) in verschiedenen Lösungsmitteln bei $t = 20°$.**

Lösungsmittel	s_1	s_2	$-\log s_1$	$-\log s_2$	$\frac{1}{D}$
Formamid · 2 H_2O . .	0·059	0·068	1·32	1·17	0·0118
Furfurol	0·00433	0·00356	2·364	2·449	0·024
Wasser.	0·00593	0·00325	2·227	2·488	0·0123
Acetonitril.	0·00130	0·000525	2·886	3·280	0·027
Aceton	0·00116	0·000302	2·936	3·520	0·048
Methanol.	0·00066	0·000192	3·181	3·717	0·032
Nitromethan.	0·000454	0·000085	3·343	4·071	0·026
Epichlorhydrin . . .	0·000223	0·0000236	3·652	4·627	0·044
Äthanol	0·000065	0·0000054	4·187	5·27	0·040
Nitrobenzol	0·000009	(0·0000003)	5·05	(6·55)	0·028

In der letzten Kolonne ist der reziproke Wert der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel angeführt. Man sieht daraus, dass die Löslichkeiten eine gewisse Tendenz aufweisen, mit zunehmender D anzuwachsen. Diese Regelmässigkeit zeigt sich aber nur in ganz groben Zügen. Die Unregelmässigkeit der Wirkung der Dielektrizitätskonstante zeigt sich z. B. sehr schlagend beim Vergleich der s_2-Werte in Furfurol und Nitrobenzol. Obwohl die Dielektrizitätskonstanten sehr nahe beieinander liegen, ist die Löslichkeit des Salzes in Furfurol etwa 10000 mal grösser als in Nitrobenzol. Die Löslichkeit in Nitrobenzol ist so klein, dass nur eine obere Grenze dafür hat sich bestimmen lassen, während der in der Tabelle angeführte Wert aus s_1 mit Hilfe der Gleichung (10) geschätzt worden ist.

Zwischen s_1 und s_2 findet man aber auf Grundlage der experimentellen Daten eine andere einfache Relation erfüllt, nämlich die folgende:

$$\log s_2 = 1{\cdot}47 \log s_1 + 0{\cdot}87, \tag{10}$$

d. h. die beiden Logarithmen sind linear voneinander abhängig. Aus diesem unerwarteten Resultat, das am anderen Orte ausführlicher

diskutiert worden ist[1]), lässt sich schliessen, dass die Löslichkeiten der beiden hier betrachteten Substanzen im wesentlichen durch elektrische Kräfte bestimmt sind.

In diesem Zusammenhang hat auch das Verhalten der beiden Stoffe wässerigen Salzlösungen gegenüber, Interesse. In Tabelle 15 sind solche Bestimmungen angeführt, zugleich mit einigen alten Messungen über das entsprechende Croceosalz[2]).

Tabelle 15. Löslichkeit von Trinitrotriamminkobalt (s_1), Flavo- (s_2) und Croceotetranitrodiamminkobaltiat (s_3) in wässeriger KCl-Lösung bei $t=20°$.

m	s_1	s_2	s_3
0	1·000	1·000	1·000
0·01	1·013	1·074	—
0·05	—	—	1·29
0·1	1·081	1·366	1·38
0·2	—	—	1·55
0·4	1·298	1·907	—
0·5	—	—	2·10
1·0	1·742	—	—

Die Löslichkeiten sind mit der Löslichkeit in reinem Wasser als Einheit angegeben. s_2 und s_3 stimmen sehr gut überein und zeigen den gewöhnlichen für schwerlösliche Salze charakteristischen Verlauf. log s gegen $\sqrt{\mu}$ angesetzt, gibt als Grenzneigung 0·55 statt der theoretischen 0·50. s_1 dagegen ändert sich praktisch linear mit der Salzkonzentration. Das Trinitrotriamminkobalt schliesst sich also in dieser Hinsicht den typischen Nichtelektrolyten an. Doch ist die Salzwirkung nicht nur positiv (der Aussalzeffekt negativ), sondern hat einen besonders grossen Wert, was ohne Zweifel mit der polaren Struktur des Moleküls in Verbindung steht.

7. Diskussion. Über die individuellen Ionenpotentiale und Ionenaktivitätskoeffizienten.

Die Wirkung der Dielektrizitätskonstante D des Mediums auf die Löslichkeit und Verteilung von Ionen zwischen zwei Lösungsmittel ist aus der bekannten Bornschen Formel[3]) der elektrischen Energie:

$$E_i = \frac{\nu^2 \varepsilon^2}{2 D \varrho} \tag{11}$$

[1]) Brönsted, Chemistry of the Centenary Meeting of the British Association, p. 39, 1932. [2]) Brönsted und A. Petersen, J. Am. chem. Soc. 43, 2274. 1921. [3]) Born, Z. Physik 1, 45. 1920.

unter sehr vereinfachenden Umständen zu berechnen. $\nu\varepsilon$ ist hier die Ladung des Ions und ϱ sein Radius. Für die Aktivitätskoeffizienten und Löslichkeiten ergibt sich daraus:

$$-kT\ln\frac{s_1}{s_2} = kT\ln\frac{f_1}{f_2} = \frac{\nu^2\varepsilon^2}{2\varrho}\left(\frac{1}{D_1}-\frac{1}{D_2}\right). \tag{12}$$

Mit unseren Löslichkeitsdaten, die in Tabelle 11 bis 12 verzeichnet sind, erweist sich Formel (12) insofern in Übereinstimmung, als beinahe ausnahmslos die Löslichkeit eines Salzes in Wasser grösser ist als in Methanol. Nur für den Wert des Croceopikrats, auf wasserfreien Bodenkörper bezogen, ist dies möglicherweise nicht der Fall. Ferner ist die Formel in qualitativer Übereinstimmung mit den von *Cl'* bis *J'* stark abnehmenden ϱ-Werten. Sie ist aber nicht imstande, die starken Variationen innerhalb der Halogenat-Perchloratgruppe oder die Werte in den Gruppen der Kobaltammoniakkationen und der Alkalimetallionen zu erklären. Die mit wachsender Molekülgrösse abnehmenden ϱ-Werte der organischen Ionen haben natürlich nichts mit dem in der Formel ausgedrückten Effekt zu tun, sind aber als Beispiele anzuführen für die allgemein auch für Nichtelektrolytmoleküle gültige Regel, dass die Aktivitätskoeffizienten in einfachen Fällen annähernd additiv aus Koeffizienten der Molekülkomponente zusammengesetzt werden können[1]). Je grösser das Molekül, d. h. je mehr Atome darin enthalten sind, um so mehr wird im allgemeinen die Wirkung der Ladung zurücktreten und der sonstige Charakter des Moleküls in Relation zum Lösungsmittel entscheidend werden[2]).

Zur Darstellung der Ergebnisse der Messungen mit Trinitrotriamminkobalt und dem isomeren Elektrolyt versagt die BORNsche Formel vollständig. Dass die Trinitroverbindung beinahe dasselbe Löslichkeitsverhältnis Wasser/Methanol besitzt wie das isomere Croceosalz, bedeutet nach Formel (12), dass der elektrostatische Ladungseffekt beinahe gleich Null ist. Ebenso ist für das isomere Flavosalz — wie aus den Zahlen in Tabelle 14 und aus der zusammenfassenden Gleichung (10) hervorgeht — die Wirkung der Salzstruktur eine erstaunlich geringe. In solchen Fällen muss man annehmen, wie am anderen Orte mehr eingehend diskutiert worden ist[3]), dass auch

[1]) BRÖNSTED und DELBANCO, Ber. 18. skand. Naturforskermöde, p. 220. Kopenhagen 1929. [2]) Dies geht noch deutlicher aus den Werten für die höheren Fettsäureanionen hervor (BJERRUM und LARSON, Z. physikal. Ch. **127**, 368. 1927.) [3]) BRÖNSTED, Chemistry of the Centenary Meeting of the British Association. p. 36, 1932.

dem nichtelektrolytischen Molekül eine grosse elektrische Energie zukommt, was sich durch die Annahme einer stark polaren Struktur desselben erklären lässt.

Dass die BORNsche Formel im allgemeinen mit nur geringem Erfolg auf die Löslichkeits- und Verteilungsprobleme angewandt werden kann, kann nicht wundernehmen. Teils entsprechen die Ionen nicht den idealen Bedingungen der Formel, teils sind andere Faktoren als die rein elektrostatischen wirksam. Das Problem der Ionenverteilung muss als Teil der allgemeinen Lösungstheorie behandelt werden. Darauf können wir aber an diesem Orte nicht weiter eingehen.

Wir haben überall in dieser Abhandlung mit Potentialen, Verteilungszahlen und Aktivitätskoeffizienten der individuellen Ionen gerechnet. Wie allgemein erkannt, sind solche Funktionen für Ionen mit Hilfe der gewöhnlichen thermodynamischen Methoden nicht zugänglich, und unsere Zahlenwerte besitzen daher, wie im vorigen ausdrücklich betont worden ist, nur relative Bedeutung. Verschiedene Autoren sind aber noch weiter gegangen, indem sie die genannten Ionenfunktionen als physikalisch unbestimmt und undefinierbar ausgesprochen, und auch den allgemeinen Begriff des elektrischen Potentials ausserhalb der reinen Elektrostatik als undefinierbar erklärt haben. Die Richtigkeit eines so weitgehenden Schlusses können wir nicht anerkennen. Wir müssen uns hier im wesentlichen dem früher von einem von uns vertretenen Standpunkt[1]) anschliessen, nach welchem das chemische Potential oder der Aktivitätskoeffizient eines Ions ebenso definierbare Begriffe darstellen, wie die entsprechenden Grössen für nichtgeladene Moleküle.

Als Ursprung der hier genannten „Verwerfungstheorie" ist in erster Linie eine Arbeit von E. A. GUGGENHEIM[2]) zu nennen, worin behauptet worden ist, dass die genannten Funktionen für Ionen und der elektrische Potentialunterschied verschiedener Phasen nicht nur ohne thermodynamische, sondern überhaupt ohne physikalische Bedeutung sind, indem sie nicht mit Hilfe physikalischer Realitäten definiert werden können. Die Anhänger dieser Ansicht scheinen aber übersehen zu haben, erstens dass GUGGENHEIM in der genannten Arbeit selbst eine Definition des elektrischen Potentials vorgebracht hat, von welcher er sagt, dass gegen sie „keine physikalischen oder logischen Einwände dagegen angebracht werden können", zweitens dass er in

[1]) BRÖNSTED, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 301. 1929. [2]) GUGGENHEIM, J. physical Chem. **33**, 842. 1929.

einer späteren Abhandlung[1]) seine zuerst ausgesprochene Auffassung wesentlich modifiziert, und eine Potentialdefinition aufstellt, die von der von Brönsted vorgeschlagenen nicht sehr verschieden ist. Für die Undefinierbarkeit der genannten Potentiale ist also aus den Guggenheimschen Arbeiten kein Beleg zu erhalten.

In der oben zitierten Arbeit hat Brönsted das elektrische Potential einer isolierten Phase als die Arbeit definiert, die gewonnen werden kann, wenn ein beliebiges, positives, einwertiges Ion von der betrachteten Phase in eine andere übergeführt wird, die „elektroneutral" (d. h. gleich viele positive und negative Ladungen enthaltend) und im übrigen mit der ersten Phase identisch ist. Nach der Zusammensetzung des elektrochemischen Potentials λ aus einem elektrischen Teil $\nu\varepsilon\psi$ und einem chemischen μ:

$$\lambda = \mu + \nu\varepsilon\psi \tag{13}$$

ist das chemische Potential eines Ions in der betrachteten Phase dann der Arbeit gleichzusetzen, die bei der Überführung des Ions von der entladenen Phase in ein Vakuum — oder einen anderen willkürlich gewählten Nullzustand — gewonnen werden kann.

Die so definierten Potentiale sind echte Potentiale in physikalischem Sinne, da sie Kraftfunktionen physikalisch durchführbarer Vorgänge darstellen. Sie bedeuten ferner eine rationelle Zerlegung des elektrochemischen Potentials in eine chemische und eine elektrische Komponente, indem danach das chemische Potential eines Ions ganz wie das chemische Potential eines Nichtelektrolyten nur durch wesentliche Änderungen der Zusammensetzung des Mediums, nicht aber durch Änderung des Ladungszustandes beeinflusst wird. Schon darin liegt genügende Berechtigung für die aufgestellten Definitionen. Es ist wohl auch an und für sich einleuchtend, dass die Änderung des elektrochemischen Potentials z. B. eines Kaliumions, die einerseits durch Änderung des Lösungsmittels, andererseits durch elektrische Aufladung der Lösung hervorgebracht wird, so verschieden in ihrem Ursprung ist, dass es sehr unzweckmässig sein würde, die Unterschiede zu verschleiern und nur die totale Änderung als wesentlich zu betrachten.

Aus den chemischen Ionenpotentialen wird Aufschluss erhalten über den inneren Zustand von Ionenlösungen, indem die Potentiale im wesentlichen durch die in der nächsten Nähe des Ions herrschenden Molekularkräfte bestimmt werden. Doch wird bei elektrisch unsymmetrischen

[1]) Guggenheim, J. physical Chem. **34**, 1540. 1930.

Lösungsmittelmolekülen eine oberflächliche Ladungsorientierung entstehen, die einen gewissen Beitrag zum Potential liefern muss. Besonders bei der Anwesenheit kapillaraktiver Stoffe werden aus diesem Grunde — wie WAGNER hervorhebt[1]) — die Ionenpotentiale gegen Änderungen der Zusammensetzung des Mediums empfindlich sein.

Durch die Anwesenheit einer solchen Ladungsorientierung wird auch die Gültigkeit der BORNschen Formel für individuelle Ionen — wenn sonst die idealen Bedingungen für ihre Anwendbarkeit vorhanden wären — eingeschränkt, denn der Transport von den durch den Entladungsvorgang entstandenen, fein verteilten Elektrizitätsmengen durch die Oberfläche wird in diesem Falle mit einem Arbeitsbetrag verbunden sein. Eine annähernde Berechnung dieses Arbeitsbetrags auf Grundlage der Struktur der Lösungsmittelmoleküle würde doch wohl nicht aussichtslos sein, wenn auch ein Weg zur direkten experimentellen Bestimmung desselben nicht sichtbar ist.

Das totale chemische Potential eines Ions ist dagegen eine prinzipiell messbare Grösse. Wie in der früheren Arbeit beschrieben, ist das Prinzip auf der Verteilung sehr kleiner Ionenmengen zwischen isolierten Phasen (z. B. schwebende Tröpfchen) basiert. Auf die praktische Durchführbarkeit eines solchen Prinzips wollen wir aber hier nicht eingehen.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit einer Reihe von Kobaltammoniaksalzen in methanolischen Salzlösungen ist bestimmt worden.

2. Für ein-einwertige Salze sind die Messungen mit der DEBYE-HÜCKELschen Theorie in Übereinstimmung. Für zwei-einwertige ist die Übereinstimmung dagegen schlecht.

3. Das Löslichkeitsverhältnis einer Reihe von Kobaltammoniaksalzen für die Medien Wasser und Methanol ist bestimmt worden. Die Verteilungszahlen der Ionen sind daraus berechnet.

4. Die Löslichkeit des Nichtelektrolyten Trinitrotriamminkobalt (s_1) und damit isomerer Salze (s_2) wird für eine Reihe von Lösungsmitteln bestimmt. Zwischen s_1 und s_2 besteht eine einfache mathematische Relation.

5. Die elektrostatische Formel von BORN ist auf die gefundenen Verteilungsdaten nicht direkt anwendbar.

6. Der Begriff der individuellen Ionenpotentiale und Ionenaktivitätskoeffizienten ist diskutiert worden.

---

[1]) WAGNER, Ann. Physik (5) 3, 629. 1929.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, von WIEN-HARMS. Ergänzungswerk, Bd. 1. W. WEIZEL, Bandenspektren. XII und 461 Seiten mit 139 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis geh. M. 43.—, geb. M. 45.—.

Die Bedeutung der Bandenspektra für die verschiedensten Zweige der Physik und physikalischen Chemie hat in den letzten Jahren immer mehr zugenommen und damit auch die Notwendigkeit für den Nichtspezialisten, dieses grosse Gebiet einigermassen zu übersehen. Diesem Bedürfnis entsprach aber nicht der Stand der Literatur. Zwar besitzen wir einige Handbuchartikel und kleinere Monographien über Bandenspektra, doch sind sie meist in theoretischer Hinsicht zu knapp gefasst und in bezug auf die Ergebnisse sehr unvollständig, sofern man von den tabellarischen Zusammenstellungen absieht. Man war also bisher gezwungen, sich in sehr zeitraubender Weise mit der Spezialliteratur zu beschäftigen.

Mit grosser Freude muss man daher das vorliegende Buch über Bandenspektra begrüssen. Es vereinigt in gleicher Ausführlichkeit eine verhältnismässig leichte und ausführliche Darstellung der Theorie, deren wirkliches Verständnis für die Kenntnis der Bandenspektra unerlässlich ist, mit einer vollständigen Zusammenstellung des empirischen Materials.

Der Inhalt des Buches ist in vier Kapitel gegliedert. Es überwiegt natürlich bei weitem die Darstellung der zweiatomigen Molekülspektra, da für die mehratomigen bisher Theorie und Erfahrung noch im Rückstand sind. Die drei ersten Kapitel beschäftigen sich mit der Theorie der Bandenspektra. Grundlage der Theorie ist die Wellenmechanik bzw. die SCHRÖDINGER-Gleichung, die als bekannt an die Spitze gestellt wird. Gleich zu Anfang wird sehr nachdrücklich auf den Unterschied zwischen den eigentlichen Molekülen und fiktiven Systemen, den Modellen hingewiesen. Diese Modelle sind so vereinfacht, dass für sie eine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung möglich ist, die aus den Eigenwerten die Energie des Molekülmodells und aus den Übergangswahrscheinlichkeiten die zugehörigen Emissions- und Absorptionsspektra liefert. Man erhält so die bekannten Idealtypen: Rotator, Oszillator, Zweizentrenproblem mit einem Elektron und ihre Kombinationen, nach denen die natürlichen Spektren klassifiziert werden. Es ist daher die heutige Banden- und Molekültheorie nur eine Systematik und keine eigentliche Theorie. Dieser letzte Gesichtspunkt wird gleich zu Anfang vom Verfasser besonders scharf herausgearbeitet und in der Folge stets konsequent durchgeführt, ein Versuch, der nicht nur pädagogisch glücklich ist, weil er das Verständnis der Bandentheorie sehr erleichtert, sondern auch bei Gedankenexperimenten zu der nötigen Vorsicht mahnt.

Bei der nun folgenden näheren Inhaltsangabe des Buches werden nur die Punkte ausführlicher besprochen, in denen die Darstellung des Verfassers besonders eigene Wege geht.

Kapitel 1 behandelt die Theorie der Terme zweiatomiger Moleküle. Das Zweizentrenproblem (§ 1, S. 12 bis 57), und zwar des Einelektronensystems, wird nach der SCHRÖDINGER-Gleichung vollständig gelöst und die Quantenzahl als

Knotenzahl der Eigenfunktion einer Koordinate eingeführt. Beim Mehrelektronensystem hängt die Definition von Quantenzahlen von der Separierbarkeit der SCHRÖDINGER-Gleichung ab, ist sie nicht durchführbar, so sind die Quantenzahlen verwaschen. Die wellenmechanischen Rechnungen werden anschaulich ergänzt durch das Vektormodell. Die wichtigsten Symmetrieeigenschaften der Terme werden in sehr klarer und instruktiver Weise am separierbaren Einelektronensystem durchdiskutiert. Der Spineinfluss wird modellmässig erläutert. Die adiabatische Zerlegung des Zweizentrensystems, die Zuordnungsfragen und die Klassifikation der Elektronen eines Moleküls (HUND, MULLIKEN, HERZBERG) werden mit sehr grosser Vorsicht und Zurückhaltung behandelt. Die eingangs erwähnte Absicht zwischen wirklichem Molekül und Modellvorstellung konsequent zu unterscheiden und die letztere nicht zu überspannen, haben den Verfasser hier wohl veranlasst, die sicherlich hypothetischen Folgerungen aus dem Aufbauprinzip etwas knapp zu behandeln. Es folgt die Darstellung der Modelle für Schwingung und Rotation (§ 2, S. 57 bis 71), ebenfalls wieder an Hand der SCHRÖDINGER-Gleichung. § 3 (S. 71 bis 89) bringt den Zusammenhang zwischen Schwingung und Elektronenbewegung; die Fragen der Dissoziation und Prädissoziation der Moleküle werden sehr klar und anschaulich entwickelt. § 4 (S. 89 bis 100) enthält das Modell des Leuchtelektrons, eine etwas knappe Darstellung des Aufbauprinzips und die Systematik der Elektronenanordnung im Molekül. In dem sehr ausführlich ausgefallenen § 5 (S. 100 bis 134) wird an Hand des Vektorgerüstes der Einfluss der Rotation auf die Elektronenbewegung untersucht. Die bekannten HUNDschen Kopplungsfälle werden verallgemeinert und an zahlreichen theoretischen Beispielen sehr eingehend erläutert. § 6. Symmetrieeigenschaften der Rotationsterme, der Kernspin (S. 134 bis 144): die Symmetrieeigenschaften werden aus der Gruppentheorie als fertige Resultate (Definitionen) übernommen. Diese Definitionen werden dann aber an verschiedenen, theoretisch möglichen Beispielen verdeutlicht, so dass man zu einem hinreichenden Verständnis der in der Termsymbolik auftretenden Symmetriebezeichnungen kommen kann. § 7. Isotopie, ZEEMAN-Effekt und andere Effekte (S. 144 bis 153).

Kapitel 2 ist dem Bau der Bandenspektra zweiatomiger Moleküle gewidmet (S. 154 bis 220). In § 1 werden für die verschiedenen Modelle die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den verschiedenen Termen bestimmt und daraus die Auswahlregeln abgeleitet (S. 154 bis 180). § 2 beschäftigt sich mit Intensitätsfragen (S. 180 bis 184), § 3 (S. 184 bis 209) mit der Struktur der Rotationsbanden, § 4 mit der Struktur der Bandensysteme (S. 210 bis 217), § 5 mit der Struktur der Bandenserien und Systemserien (S. 217) und § 6 (S. 217 bis 220) schliesslich mit den Kontinua und diffusen Bandenspektra.

Das 3. Kapitel (S. 220 bis 230) gibt einen ersten Versuch über die Theorie der mehratomigen Moleküle und beschränkt sich auf die Darstellung verschiedener Schwingungstypen und des Modells des asymmetrischen Kreisels.

Kapitel 4 (S. 231 bis 441) enthält die Beschreibung aller bis zum 1. Juni 1931 untersuchten Bandenspektra. Ähnlich gebaute Spektra werden jeweils zu Gruppen zusammengefasst und eingehend beschrieben, die Kantenschemata sind meist ausführlich wiedergegeben, häufig auch Tabellen für charakteristische Einzelbanden. Die Darstellung jeder einzelnen Gruppe schliesst mit einer übersichtlichen Zusammenstellung der Moleküldaten (Elektronenterm, Schwingungsfrequenz, Trägheitsmoment, Dissoziationsenergie usw.) und einem sehr vollständigen Literaturverzeichnis.

Die Brauchbarkeit des Buches wird besonders erhöht durch seine geschlossene Darstellung. Sie zeigt sich äusserlich in den zahlreichen Verweisungen zwischen den drei theoretischen und dem 4. Kapitel mit dem empirischen Material. Man kann sich daher, auch wenn man von einer sehr speziellen Frage ausgeht, sehr leicht über die zugehörigen theoretischen Zusammenhänge orientieren. Diese Arbeit wird schliesslich noch durch ein ausführliches Namen- und Sachregister erleichtert. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass im ganzen Buch die international vereinbarte Nomenklatur benutzt wird.

Aus der eigenen Erfahrung von einigen Monaten hat sich das Weizelsche Buch als ein unentbehrliches und zuverlässiges Hilfsmittel bei reaktionskinetischen, photochemischen und optischen Untersuchungen bewährt. Um die Nützlichkeit des Buches dauernd zu erhalten, möchte der Referent noch den Wunsch aussprechen, das 4. Kapitel durch jährlich oder alle 2 Jahre erscheinende Tabellen der Moleküldaten mit kurzen Literaturangaben zu ergänzen, ähnlich wie das für die Dipolmomente in dem Buche von Debye geschieht. *W. Steiner.*

Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung, von H. Mark und R. Wierl. Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie, Bd. 21, Heft 4. 124 Seiten. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1931. Einzelpreis geh. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Elektronenbeugungsversuche sind in den letzten Jahren in den Vordergrund des Interesses getreten. Sie sind einerseits grundlegend für die neueren Erkenntnisse über das Wesen der Materie, anderseits haben sie sich als wertvolles Hilfsmittel zur Erforschung von Molekülstrukturen, Oberflächenerscheinungen und ähnliche erwiesen. Der Bericht von Mark und Wierl kommt daher gerade recht, um weiteren Kreisen einen Einblick in die neue Methodik zu geben, nachdem ihre Grundzüge durch viele Einzelarbeiten im grossen und ganzen festgelegt waren.

Die Verfasser geben einen umfassenden Überblick über wohl alle auf dem Gebiet der Elektronenbeugung benutzten Methoden und die bisher erreichten Resultate. Dass die meisten Probleme noch nicht endgültig gelöst sind, tritt überall deutlich hervor. Der Bericht dürfte gerade deshalb für die weitere Forschung anregend wirken.

Im ersten Kapitel werden die für das Verständnis notwendigen theoretischen Grundlagen besprochen. Während die de Broglie-Beziehung, ihrer Wichtigkeit entsprechend, ausführlicher behandelt wird, sind speziellere Dinge (wie z. B. Atomformfaktoren) mehr referierend, knapp aber klar, gebracht. Das zweite Kapitel bringt zunächst einiges über die Technik der Elektronenbeugung, sodann im Hauptteil des Berichtes die Ergebnisse, getrennt nach Versuchen mit schnellen und mit langsamen Elektronenstrahlen. Bei den ersteren nehmen die Prüfung der de Broglie-Beziehung, die Besprechung der schönen Kikuchischen Experimente und die Probleme der Molekülstruktur den meisten Raum ein. Bei der Darstellung der mit langsamen Elektronen erhaltenen Ergebnisse ist besonders bemerkenswert die Tatsache, dass jetzt alle aus der Röntgenoptik bekannten Beugungsversuche auch mit Elektronen durchgeführt werden konnten. In diesem Abschnitt findet man auch die Besprechung der mit dem inneren Gitterpotential zusammenhängenden Probleme (Brechungsindex für Elektronen), ferner Gasadsorptionsfragen und die

Versuche über die Polarisation der Elektronenwellen. Als drittes Kapitel schliesst sich ein Literaturverzeichnis bis zum 1. 4. 1931 an.

Die Broschüre von MARK und WIERL dürfte als Einführung in die mit der Elektronenbeugung zusammenhängenden Probleme gut geeignet sein, wenn auch die knappe Darstellung Nichtphysikern gelegentlich gewisse Schwierigkeiten bieten wird. *Clemens Schaefer.*

Spektroskopie der Röntgenstrahlen, von MANNE SIEGBAHN. 2. umgearb. Auflage, 575 Seiten. Julius Springer, Berlin 1931. Geh. M. 47.—, geb. M. 49.60.

Das bekannte Werk von SIEGBAHN erscheint nun in 2. Auflage. Entsprechend den Fortschritten der Röntgenspektroskopie wurde das Buch weitgehend umgearbeitet, wobei der Umfang auf etwa das Doppelte der 1. Auflage anwuchs. Die Vorzüge der 1. Auflage sind auch der zweiten erhalten geblieben. In konsequent festgehaltener Beschränkung auf die Spektroskopie der Röntgenstrahlen gibt SIEGBAHN eine trotz handbuchartiger Vollständigkeit gut lesbare, klare und kritische Darstellung seines Arbeitsgebietes. Das Experiment steht dabei durchweg im Vordergrund.

Nach einer kurzen Einleitung über die älteren Erkenntnisse der Röntgenforschung werden in einem Kapitel „Optik der Röntgenstrahlen“ die Grundlagen der Röntgenspektroskopie besprochen. In diesem Abschnitt findet man auch die neueren Forschungen über Totalreflexion, Dispersion der Röntgenstrahlen, Beugung an Liniengittern behandelt. Nach einer aus SIEGBAHNS Feder besonders wertvollen, eingehenden Darstellung der Technik der Röntgenspektroskopie wird ein vollständiger Bericht über alle bekannten Emissions- und Absorptionsspektra unter reichlicher Beigabe von Zahlenmaterial gegeben. Besonderes Interesse verdient dabei der Einfluss der chemischen Bindung auf die Absorption. Im VI. Kapitel kommt unter Berücksichtigung der neueren Entwicklung der Quantentheorie die Systematik der Röntgenspektren zur Darstellung. Bei der Besprechung der neueren Ergebnisse über Feinstruktur von Absorptionslinien, „Sekundärabsorption“, „Nicht-Diagrammlinien“, zu deren theoretischen Deutung vorerst nur (zum Teil wenig erfolgreiche) Ansätze vorhanden sind, ist die Darstellung weniger geschlossen, als es sonst in dem Buch der Fall ist, was allerdings in der Natur der Sache liegt. Die Methoden und Ergebnisse im Gebiet langer Wellen werden im VII. Kapitel dargestellt. Es handelt sich besonders um Liniengittermessungen und magnetische Analyse der Sekundärelektronen. Die glänzende Experimentiertechnik des Verfassers und seiner Schule wird, wie überall, auch hier wieder deutlich. Es sei nur hervorgehoben, dass die K_a-Linie jetzt bis zu *Be*, dem 4. Element des periodischen Systems verfolgt werden konnte. Im letzten Kapitel findet man die für die Röntgenspektroskopie wichtigsten Tatsachen über das kontinuierliche Röntgenspektrum zusammengestellt.

Tabellen für die Praxis, ein ausführliches Literaturverzeichnis (nach Jahren geordnet), Namen- und Sachverzeichnis beschliessen das Buch, über dessen Wert für jeden auf dem Gebiet der Röntgenforschung Interessierten nichts weiter gesagt zu werden braucht. Seine Brauchbarkeit als Nachschlagewerk könnte noch erhöht werden, wenn im Literaturverzeichnis die Jahreszahlen am Kopf jeder Seite wiederholt würden. Besonders hervorzuheben ist noch das für einen Ausländer sehr gute

Deutsch; nur ganz vereinzelt kommen Fehler und undeutsche Bildungen vor, wobei es wohl im Interesse des Verlages wäre, hier von sich aus Anregung zur Verbesserung zu geben, besonders da die Ausstattung des Buches, wie bei Springer üblich, sonst nichts zu wünschen übrig lässt. *Clemens Schaefer.*

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, von Wilhelm Schlenk und Ernst Bergmann. Bd. I. Mit 49 Figuren. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932. Preis brosch. M. 36.—.

Das vorliegende Lehrbuch will „ein modernes Werk sein, das, aufbauend auf den Stoff der üblichen einführenden Vorlesungen, den Studierenden ein Führer zu einer höheren Stufe des Verständnisses und Wissens sein könnte und auch geeignet wäre, den bereits in der Praxis stehenden Chemikern das Interesse an der reinen Wissenschaft wach zu erhalten", — so kennzeichnen die Verfasser selbst das Ziel ihres Werkes. Wir wollen gleich hervorheben, dass das neue Lehrbuch diese Doppelaufgabe vollauf erfüllen und darüber hinaus auch auf die Meister und Forscher wirken wird, indem es diesen die Lücken, Unvollkommenheiten und Unsicherheiten in dem bisherigen ausgedehnten Bau der organischen Chemie erkennbar macht. Vergleicht man nämlich ein modernes Lehrbuch der anorganischen Chemie mit den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie, so fällt der grosse Unterschied zwischen beiden auf; während die ersteren eine weitreichende Durchgeistigung bzw. Verknüpfung des Tatsachenmaterials mit den Denk- und Forschungsmitteln der physikalischen Chemie und Physik aufweisen, huldigen die letzteren noch vorwiegend dem einstigen Typus der beschreibenden Lehrbücher, wobei eine gewisse Freude an der Mannigfaltigkeit der Einzelheiten in den Stoffen und deren Bildungsvorgängen vorwaltet. Die Eigenarten der Bildungs- und Umbildungsreaktionen sind zugleich die Ausgangspunkte für die vielen ad hoc ersonnenen Hypothesen und Bilder, denn man möchte alles „erklären", und so stellen solche Lehrbücher eine Art Schutzpark für die viel zu vielen provisorischen Hypothesen dar. Mit Befriedigung kann festgestellt werden, dass das neue Lehrbuch auch hierin vorbildlich wirkt, indem seine Verfasser durch eine angemessene Kritik die Tragkraft und Reichweite der verschiedenen hypothetischen Bilder und Erklärungen zu umgrenzen verstehen (z. B. S. 27, 33, 51, 55, 65, 166, 257, 283, 499, 520, 647, 702, 725). Gleichzeitig suchen sie die Tatsachen und Konstitutionsprobleme zu vertiefen und zu verfestigen, indem sie auch die Ergebnisse der physikalisch-chemischen und physikalischen Forschungsmethoden mit berücksichtigen; so finden wir neben den üblichen Angaben über Schmelz- und Siedepunkte — und zwar in Tabellenform für die Hauptklassen und homologen Reihen — auch Daten über Lichtbrechung (z. B. S. 461), Dissoziationskonstanten und Ladungsabstände (S. 33, 469, 472), Röntgenuntersuchungen (z. B. 26, 76, 152, 472, 752 usw.), Raman-Spektren (S. 28, 370), Dipolmomente und Dielektrizitätskonstanten (z. B. S. 28, 46, 114, 199, 292, 359, 570). Somit stellt das neue Lehrbuch den ersten systematisch durchgeführten Versuch dar, auch die organischen Chemiker dem Ideal zuzuführen, das einst Bunsen mit dem Satz vorzeichnete: „Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar nichts." Dass die Verfasser auch hinsichtlich der rein chemischen Forschungsgebiete und Errungenschaften auf dem Boden der modernsten präparativen und synthetischen Chemie stehen, ist selbstverständlich und kann noch durch den Hinweis veranschaulicht werden, dass Stereochemisches und Biochemisches eine ein-

gehende Behandlung erfahren, z. B. die Sterine und Sexualhormone (S. 165 bis 169), Vitamine (S. 170 bis 172), Kohlenhydrate (S. 640 bis 725), Eiweisstoffe (S. 726 bis 751), hochpolymere Stoffe (S. 708, 752), Enzyme (S. 756 bis 774) usw. Um den vielseitigen und reichen Inhalt des Buches noch weiter zu kennzeichnen, sei angeführt, dass auch technische und technologische Fragen beachtet worden sind (z. B. S. 15 bis 21, 78f., 88f., 127, 711).

Das Dargelegte wird trotz der Kürze genügen, um zu zeigen, dass dieses neue Lehrbuch tatsächlich auf neuen und breiten Wegen Kenntnis und Verständnis der organischen Chemie vermitteln will; indem es vor uns die ganze Fülle der erarbeiteten Tatsachen ausbreitet, weist es zugleich auf die geistigen Leitlinien und Verknüpfungen innerhalb dieses Stoffreichtums hin; als erster Versuch einer solchen ausserordentlich mühevollen Zusammenfassung verdient das Werk volle Anerkennung und weitgehende Förderung, damit es sich in seinen Neuauflagen weiter entwickelt und zu einem Standardwerk vervollkommnet. Um dazu mitzuhelfen, sei auf einige Druckfehler und ähnliches hingewiesen; z. B. muss es heissen ENGLER und HÖFER (statt HÖFLER, S. 17), BIRCKENBACH (statt BIRKENBACH, S. 199), TORBERN BERGMAN sowie FOURCROY (statt TORNBERG BERGMANN, FOURCROI, S. 628); bei der TROUTONschen Regel (S. 174) muss es heissen „Siedepunkt in absoluter Zählung"; das Knallquecksilber (S. 568) kannte bereits KUNCKEL (um 1700), während HOWARD es 1800 wiederentdeckte; das Alanin (S. 731) hatte doch schon STRECKER 1850 dargestellt; die metallorganischen Basen CH_3HgOH und $(CH_3)_3SnOH$ sind keineswegs starke Basen (S. 547 und 562), sondern in wässeriger Lösung sehr schlechte Elektrolyte, eine Tabelle über die Leitfähigkeitswerte der Amine und der metallorganischen Basen würde nützlich sein, müsste aber auch die fehlenden Basen des Chroms enthalten. Vielleicht darf der Referent noch darauf hinweisen, dass das schöne Werk (mit VIII und 805 Seiten Text) keine Literaturhinweise gibt, solche aber etwa am Schluss des bevorstehenden II. Bandes als zweckdienliche Ergänzung folgen könnten?

P. Walden.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit von M. CENTNERSZWER und W. HELLER

„Kinetik der Umwandlung der Metallionen in Neutralatome unter der Einwirkung des metallischen Zinks"

Z. physikal. Ch. (A) **161**, 113. 1932 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 120 muss es heissen: „Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur lässt sich also durch eine lineare Gleichung

$$K_t = C(t - \tau)$$

ausdrücken. Der Koeffizient $\frac{dK}{dt \cdot K_{18}}$ beträgt in unserem Fall 0·0233."